

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 280**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2010 PCT/US2010/021105**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.07.2010 WO10083355**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2010 E 10732118 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 2387462**

54 Título: **Catalizador de oxidación diésel y su uso en sistemas de motor diésel y de combustión avanzada diésel**

30 Prioridad:

16.01.2009 US 145408 P

14.01.2010 US 687345

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.02.2021

73 Titular/es:

BASF CORPORATION (100.0%)

100 Park Avenue

Florham Park, NJ 07932, US

72 Inventor/es:

HOKE, B., JEFFREY y

DETLING, C., JOSEPH

74 Agente/Representante:

VIDAL GONZÁLEZ, Maria Ester

ES 2 805 280 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador de oxidación diésel y su uso en sistemas de motor diésel y de combustión avanzada diésel

5 Campo técnico

La presente invención se dirige a catalizadores de oxidación. Más específicamente, se dirige a formulaciones de catalizadores que comprenden soportes de metales preciosos que contienen Pd y Ce y su uso para reducir el monóxido de carbono y los hidrocarburos en motores diésel y sistemas de motores de combustión avanzada diésel.

10

Antecedentes

La operación de motores de mezcla pobre, por ejemplo, motores diésel y motores de gasolina de mezcla pobre, proporcionan al usuario una excelente economía de combustible, y en comparación con los motores de gasolina estequiométricos de encendido por chispa, tienen emisiones significativamente más bajas de hidrocarburos en fase gaseosa y monóxido de carbono debido a su funcionamiento a altas relaciones aire/combustible en condiciones de escasez de combustible. Las emisiones de los motores diésel incluyen material particulado (PM), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos sin quemar (HC) y monóxido de carbono (CO). NO_x es un término que se usa para describir varias especies químicas de óxidos de nitrógeno, que incluyen el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2), entre otros.

20

Existen grandes diferencias entre los sistemas de catalizadores que se usan para tratar los gases de escape del motor diésel y los gases de escape del motor de gasolina. Una diferencia significativa entre los dos tipos de motores y su funcionamiento es que los motores de gasolina se encienden por chispa y funcionan dentro de una relación estequiométrica de aire a combustible, y los motores diésel son motores de encendido por compresión que funcionan con un gran exceso de aire. Las emisiones de estos dos tipos de motores son muy diferentes y requieren estrategias de catalizadores completamente diferentes. En general, el tratamiento de emisiones diésel es más complicado que el tratamiento de emisiones de motores de gasolina debido a la formación de altas cantidades de NO_x y material particulado en los motores diésel.

25

30

Los dos componentes principales del material particulado de escape son la fracción orgánica soluble (SOF) y la fracción de hollín (hollín). La SOF se condensa en el hollín en capas, y se deriva de combustible diésel sin quemar y aceites lubricantes. La SOF puede existir en el escape diésel como un vapor o como un aerosol (gotas finas de condensado líquido) en dependencia de la temperatura del gas de escape. El hollín está compuesto principalmente por partículas de carbono. El material particulado del escape diésel es altamente respirable debido a su tamaño de partícula fino, lo que plantea riesgos para la salud a niveles de exposición más altos. Además, la SOF contiene hidrocarburos aromáticos policíclicos, algunos de los cuales se sospecha que son carcinógenos.

35

Los motores diésel que utilizan nuevas tecnologías de combustión avanzada, tales como el encendido por compresión de carga homogénea (HCCI) o los inyectores diésel activados hidráulicamente (HADI) podrán reducir las emisiones de NO_x y material particulado (PM) del motor tras reducir la temperatura de la llama de combustión dentro del cilindro del motor y aumentar la uniformidad y mezcla de la carga de combustible antes del encendido. Generalmente, el gas de escape emitido antes de cualquier tratamiento contiene material particulado y NO_x significativamente reducidos en comparación con el gas de escape emitido de los motores diésel tradicionales. En algunos casos, el NO, la emisión de tales motores diésel de combustión avanzada es dos o tres veces menor que las emisiones de los motores diésel tradicionales. Sin embargo, en el proceso de cambiar el proceso de combustión para reducir las emisiones de NO_x y PM, la cantidad total de emisiones de CO e hidrocarburos (HC) aumentará, la naturaleza de los HC formados cambiará (por ejemplo, se podría producir más metano) y la temperatura de escape puede reducirse. En algunos casos, las emisiones de CO y HC de los motores diésel de combustión avanzada son entre un 50 % y aproximadamente un 100 % más altas que las emisiones de HC y CO de los motores diésel tradicionales. Dado que estas características de escape crearán desafíos importantes para la tecnología actual de catalizadores de emisiones diésel, se necesitan nuevas formulaciones de catalizadores para cumplir con las regulaciones ambientales cada vez más estrictas, tal como el Euro 6.

40

45

50

55

Los catalizadores de oxidación que comprenden un metal precioso dispersado en un soporte de óxido de metal refractario se conocen por su uso en el tratamiento del escape de motores diésel para convertir contaminantes gaseosos tanto de hidrocarburos como de monóxido de carbono tras catalizar la oxidación de estos contaminantes en dióxido de carbono y agua. Tales catalizadores se han contenido generalmente en unidades llamadas catalizadores de oxidación diésel (DOC), o más simplemente convertidores catalíticos o catalizadores, que se colocan en la ruta del flujo de escape de los sistemas de energía diésel para tratar el escape antes de que salga a la atmósfera. Típicamente, los catalizadores de oxidación diésel se forman sobre portadores de sustrato cerámico o metálico (tal como el portador monolítico de flujo continuo, como se describe a continuación en la presente descripción) sobre el que se depositan una o más composiciones de recubrimiento de catalizadores. Además de las conversiones de emisiones gaseosas de HC y CO y material particulado (porción de la SOF), los catalizadores de oxidación que contienen metales del grupo del platino (que típicamente se dispersan en un portador de óxido refractario) promueven la oxidación del óxido nítrico (NO) a NO_2 .

60

65

Los catalizadores que se usan para tratar el escape de los motores de combustión interna son menos eficaces durante los períodos de funcionamiento a temperatura relativamente baja, tal como el período inicial de arranque en frío del funcionamiento del motor, porque el escape del motor no está a una temperatura suficientemente alta para una conversión catalítica eficaz de componentes nocivos en el escape. Los catalizadores de oxidación que comprenden un metal del grupo del platino dispersado en un soporte de óxido de metal refractario se conocen por su uso en el tratamiento de emisiones de gases de escape de motores diésel. El platino (Pt) es un metal eficaz para oxidar CO y HC en un DOC después del envejecimiento a alta temperatura en condiciones de escasez y en presencia de azufre en el combustible. A pesar del costo menor del Pd en comparación con el Pt, los catalizadores DOC a base de Pd típicamente muestran temperaturas de apagado más altas para la oxidación de CO y HC, especialmente cuando se usan para tratar gases de escape que contienen altos niveles de azufre (de combustibles con alto contenido de azufre) o cuando se usa con materiales de almacenamiento de HC, lo que potencialmente causa un retraso en el apagado de HC y/o CO. "La temperatura de apagado para un componente específico es la temperatura a la que reacciona el 50 % de ese componente. Los DOC que contienen Pd pueden envenenar la actividad del Pt para convertir hidrocarburos y/o oxidar NO_x y también pueden hacer que el catalizador sea más susceptible al envenenamiento por azufre. Estas características típicamente han impedido el uso de Pd como catalizador de oxidación en operaciones de combustión de mezcla pobre, especialmente para aplicaciones del diésel de servicio ligero donde las temperaturas del motor permanecen por debajo de 250 °C para la mayoría de las condiciones de manejo.

Aunque el platino (Pt) tiene buenas características de apagado de CO y HC y, por lo tanto, ha sido históricamente el metal precioso preferido de elección para las composiciones de catalizador usadas para reducir el escape del motor diésel, el paladio (Pd) recientemente se ha vuelto de mayor interés debido a su costo relativamente más bajo. El paladio ha demostrado ser adecuado en catalizadores DOC junto con platino para reducir la cantidad requerida de platino, a pesar de ser algo menos reactivo en base al peso. Debido a la menor reactividad del paladio en los catalizadores DOC, es importante asegurarse de que esté ubicado en el catalizador DOC de una manera que no inhiba su rendimiento. El documento US 2008/045405 A1 se refiere a un catalizador de oxidación diésel para el tratamiento de emisiones de gases de escape (oxidación de CO/HC), dicho catalizador comprende dos capas de recubrimiento distintas que contienen dos relaciones de peso Pt:Pd diferentes.

Los componentes de almacenamiento de oxígeno, como el cerio, típicamente no se mezclan con los DOC porque la combinación daría como resultado que el platino permanezca en el estado oxidado. Dado que los motores diésel normales funcionan bajo condiciones de escasez constantes, el platino no tendría oportunidad de reducirse a la forma metálica activa.

A medida que las regulaciones de emisiones se vuelven más estrictas, existe el objetivo continuo de desarrollar sistemas de catalizador de oxidación diésel que proporcionen un rendimiento mejorado, por ejemplo, rendimiento de apagado. También existe el objetivo de utilizar componentes de los DOC, por ejemplo, los componentes de almacenamiento de hidrocarburos (por ejemplo, zeolitas) y paladio, de la manera más eficaz posible.

Resumen

La presente invención se dirige a un compuesto de catalizador de oxidación para reducir las emisiones de gases de escape de un motor diésel. El compuesto catalizador de oxidación se define de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7. Varias modalidades se enumeran a continuación. Se entenderá que las modalidades enumeradas a continuación pueden combinarse no solo como se enumeran a continuación, sino en otras combinaciones adecuadas de acuerdo con el alcance de la invención.

El compuesto de catalizador de oxidación comprende: un portador de sustrato que tiene una longitud, un extremo de entrada y un extremo de salida, un material catalítico de catalizador de oxidación diésel en el portador, el material catalítico de catalizador de oxidación diésel que incluye una primera capa de recubrimiento y una segunda capa de recubrimiento, la primera capa de recubrimiento que comprende un componente de paladio (Pd) y un primer soporte de óxido de metal refractario que incluye cerio, la primera capa de recubrimiento está sustancialmente libre de un tamiz molecular; y la segunda capa de recubrimiento comprende un segundo soporte de óxido refractario, un componente de platino y un tamiz molecular, la segunda capa de recubrimiento está sustancialmente libre de paladio, en donde la primera capa de recubrimiento está aguas arriba y adyacente a la segunda capa de recubrimiento a lo largo de la longitud del sustrato portador.

La primera capa de recubrimiento está sustancialmente libre de platino.

Preferentemente, el primer soporte de óxido metálico refractario comprende además uno o más de alúmina, sílice, zirconia, titanía y combinaciones de estos y el segundo soporte de óxido refractario comprende uno o más de alúmina, sílice, zirconia, titanía y combinaciones de estos.

Preferentemente, el tamiz molecular comprende una zeolita.

Preferentemente, el compuesto catalizador comprende además una capa base que no contiene sustancialmente ningún componente del grupo de metales preciosos.

Preferentemente, la primera capa de recubrimiento se extiende desde el extremo de entrada a lo largo de aproximadamente el 5 % al 95 % de la longitud del sustrato y la segunda capa de recubrimiento se extiende desde la salida a lo largo de aproximadamente el 5 % al 95 % de la longitud del sustrato.

5 Más preferentemente, la primera capa solapa al menos parcialmente la segunda capa de recubrimiento.

Alternativamente, más preferentemente, la segunda capa de recubrimiento solapa al menos parcialmente la primera capa de recubrimiento.

10 El compuesto catalizador de la presente invención, en donde el platino y el paladio están presentes preferentemente en una relación de platino a paladio de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1.

Más preferentemente, el platino y el paladio están presentes en una relación de platino a paladio de aproximadamente 1:4 a aproximadamente 2:1.

15 El compuesto catalizador de la presente invención es eficaz para oxidar HC y CO emitidos de un motor diésel de combustión avanzada, que incluye un componente de metano, la primera capa es activa para oxidar CO y HC en condiciones de alta emisión y baja temperatura asociadas con el funcionamiento de un motor diésel de combustión avanzada.

20 Se prefiere que el primer soporte comprenda ceria y el tamiz molecular comprenda una zeolita seleccionada de zeolita beta, ZSM-5, zeolita-Y o combinaciones de estas.

25 La carga total de platino y paladio está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1,06 a 7,42 g/l (30 g/pie³ a 210 g/pie³).

30 La invención se dirige además a un método de tratamiento de gases de escape de motores diésel, un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10. Sin embargo, la invención se dirige además a un método para el tratamiento de gas de escape de un motor diésel de combustión avanzada, un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10. El método comprende poner en contacto la corriente de gas de escape con un compuesto catalizador de oxidación diésel de la presente invención y como se define en lo anterior.

35 En una variante de las modalidades del método, la corriente de gas de escape diésel puede dirigirse a un filtro de hollín ubicado aguas abajo del compuesto catalizador de oxidación diésel. En otra variante adicional de las modalidades del método, el gas de escape puede dirigirse a un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR) ubicado aguas arriba o aguas abajo del catalizador de oxidación diésel o el filtro de hollín catalizado (CSF).

40 La invención se dirige además a un sistema para el tratamiento de gases de escape de motores diésel o gases de escape de motores diésel de combustión avanzada, el sistema de la reivindicación 11. El sistema puede incluir cualquiera de las modalidades de compuestos catalizadores descritas anteriormente, y uno o más de un filtro de hollín, un filtro de hollín catalizado, un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR) y un artículo catalítico de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR).

45 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en perspectiva de un miembro portador refractario de tipo panal que puede comprender una composición de capa de recubrimiento de catalizador de oxidación diésel (DOC) novedosa de acuerdo con la presente invención;

50 La Figura 2 es una vista en sección transversal parcial ampliada con respecto a la Figura 1 y tomada a lo largo de un plano paralelo a las caras extremas del portador de la Figura 1, que muestra una vista ampliada de los pasajes de flujo de gas mostrados en la Figura 1;

55 Las Figuras 3A a 3D muestran una vista en sección transversal de los compuestos catalizadores de oxidación de acuerdo con diversas modalidades de la invención, la Figura 3E muestra una vista en sección transversal de un compuesto catalizador de oxidación que no está de acuerdo con la invención; y

60 La Figura 4 es un esquema de un sistema de tratamiento de emisiones del motor, de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

Descripción detallada

65 De acuerdo con una o más modalidades, se coloca Pd cerca del componente Ce, es decir, se apoya el Pd en un soporte que contiene cerio y se evita el contacto entre Pt y Ce (ya sea dentro de la misma o en diferentes capas de recubrimiento), ambas funciones de metales preciosos pueden mantenerse activas en ambos conjuntos de condiciones de funcionamiento encontrados por los motores diésel de combustión avanzada (es decir, emisiones

bajas y altas). En otra modalidad de la invención, y aunque no se desea estar sujeto a una teoría particular, tras proporcionar sitios activos de Pd/Ce para oxidar CO y HC bajo condiciones de alta emisión y baja temperatura asociadas con motores diésel de combustión avanzada donde Pt puede ser auto-inhibido por los altos niveles de CO, el calor localizado liberado en los sitios de Pd/Ce puede usarse para ayudar a la oxidación del componente de metano más refractario del escape diésel. Aunque las temperaturas de los gases de escape de entrada al catalizador de oxidación típicamente no son suficientes para oxidar solamente al metano, la combustión de los otros componentes dentro del escape es suficiente para generar una exotermia localizada para eliminar el metano. En una modalidad adicional de la invención, tras combinar los componentes Pd y Ce y por consiguiente producir una forma activada de Pd para la oxidación de HC, la necesidad de grandes cantidades de material de atrapamiento de zeolita puede que no sea necesaria. Como resultado, puede minimizarse el problema de hacer coincidir la liberación de HC de zeolita con el apagado del catalizador.

El alcance de esta invención incluye todas las formulaciones que comprenden el soporte de metal precioso que contiene Ce, y el Pd sobre un soporte que contiene Ce, por ejemplo, ceria o ceria-zirconia. Aunque pueden incorporarse a la formulación otros metales preciosos (es decir, Rh) o materiales de soporte de óxido (por ejemplo, alúmina, sílice-alúmina, sílice, zirconia o titania), una característica de la invención es que el Pd se acerca bastante al soporte que contiene Ce o un aditivo de Ce. Un ejemplo de un soporte cubierto por la invención es la ceria de área superficial alta que se ha estabilizado contra la degradación térmica a alta temperatura mediante el uso de materiales de óxido tales como alúmina, circonia, sílice, lantana, etcétera, ya sea solos o en combinación y con una carga entre 0,5 al 30 % del peso total del soporte. Otro ejemplo es la ceria que se ha estabilizado en una matriz de zirconia con aditivos adicionales como Y, La, Nd, Sin, Pr y mezclas de estos, donde la ceria está presente en una cantidad superior al 20 %. Para facilitar el contacto de los componentes gaseosos con las partículas catalíticas sólidas activas de Pd/Ce, se propone que el compuesto de Pd/ceria sea una partícula submicrométrica dentro de la capa de recubrimiento. Puede lograrse una mejora adicional de la actividad del catalizador mediante la adición de óxidos alcalinotérreos (por ejemplo, Mg, Sr, Ba, etcétera), óxidos de tierras raras (por ejemplo, La, Y, Nd, etcétera), óxidos de metales básicos reducibles (por ejemplo, V, Mn, Fe, etcétera) y otros óxidos de metales básicos (por ejemplo, Sn, Zn, Ti, etcétera) a una o más de las capas de recubrimiento. Además, se prevé cualquier número de una amplia variedad de diseños de capas de recubrimiento que emplean arquitecturas en capas o con recubrimiento de zona del complejo Pd/Ce en combinación con una función de Pt solo para optimizar el rendimiento para aplicaciones específicas. En dependencia de la configuración general del sistema de emisión de escape, se concibe que el complejo Pd/Ce descrito en la presente descripción puede aplicarse a un monolito DOC o un filtro catalizado o combinaciones de ambos. En particular, la aplicación del complejo Pd/Ce a un CSF de acoplamiento cerrado puede mejorar la combustión pasiva del hollín atrapado debido a la gran exotermia generada por las especies catalíticas activas en condiciones de alto contenido de CO y HC.

En una o más modalidades, la primera capa de recubrimiento está sustancialmente libre de alúmina. Sin embargo, en otras modalidades, la primera capa de recubrimiento puede contener un soporte de óxido refractario tal como alúmina, sílice, zirconia, titania y combinaciones de estos, que podrían soportar una parte del Pd. En una o más modalidades, la segunda capa de recubrimiento está sustancialmente libre de un componente de almacenamiento de oxígeno. En una o más modalidades, la segunda capa de recubrimiento está sustancialmente libre de componentes de metales preciosos sin soporte de zeolita. En una o más modalidades, una o más de la primera capa de recubrimiento y la segunda capa de recubrimiento están sustancialmente libres de componentes de metales no preciosos. En una o más modalidades, el material de catalizador de oxidación diésel está sustancialmente libre de metales básicos en cantidades adecuadas para Ba, Mg, K y La, y similares. En otras modalidades, el material catalítico está libre de rodio. En una o más modalidades, la zeolita comprende una zeolita beta, ZSM-5, zeolita-Y o combinaciones de estas.

En modalidades particulares de la invención, el compuesto catalizador, los sistemas y métodos de catalizador son particularmente adecuados para tratar las emisiones de gases de escape de un escape de motor diésel de combustión avanzada que se caracteriza por y se distingue del escape de motor diésel tradicional por tener emisiones de HC y CO mayores (en algunas instancias del 50 % al 100 % más altas) y emisiones de NO_x más bajas (en algunas instancias dos o tres veces más bajas) que los motores diésel tradicionales. Como tal, una modalidad de la invención se refiere a un compuesto catalizador de oxidación para el tratamiento de emisiones de gases de escape de un motor diésel de combustión avanzada, que comprende un sustrato portador que tiene una longitud, un extremo de entrada y un extremo de salida, un catalizador de oxidación diésel en el portador, el catalizador de oxidación diésel que incluye una primera capa de recubrimiento y una segunda capa de recubrimiento, la primera capa de recubrimiento comprende un primer soporte de óxido metálico refractario que incluye cerio y un componente de paladio (Pd), la primera capa de recubrimiento está sustancialmente libre de un tamiz molecular y platino; y la segunda capa de recubrimiento comprende un segundo soporte de óxido refractario, un componente de platino y un tamiz molecular, la segunda capa de recubrimiento está sustancialmente libre de paladio, en donde la primera capa de recubrimiento está aguas arriba y adyacente a la segunda capa de recubrimiento a lo largo de la longitud del sustrato portador y en donde el compuesto catalizador es eficaz para oxidar los HC y CO emitidos por un motor diésel de combustión avanzada. El HC incluye un componente de metano. En una modalidad más específica, la primera capa contiene Pd apoyado en un soporte que contiene cerio y es activo para oxidar CO y HC en condiciones de alta emisión y baja temperatura asociadas con el funcionamiento de un motor de combustión avanzada y el calor liberado por la oxidación de CO y HC sobre el soporte que contiene cerio está disponible para contribuir a la oxidación del componente de metano del escape diésel. Según

una modalidad, la combustión de los componentes del gas de escape dentro del escape es suficiente para generar una exotermia localizada suficiente para oxidar el componente de metano.

5 La referencia a un compuesto catalizador o artículo catalítico significa un artículo catalítico que incluye un sustrato portador, por ejemplo, un sustrato de panel, que tiene una o más capas de recubrimiento que contienen un componente catalítico, por ejemplo, un componente del grupo de metales preciosos que es eficaz para catalizar la oxidación de HC, CO y/o NO_x.

10 La referencia a "esencialmente no", "esencialmente libre" y "sustancialmente libre" significa que el material mencionado no se proporciona intencionalmente en la capa mencionada. Sin embargo, se reconoce que el material podría migrar o difundirse a la capa mencionada en pequeñas cantidades consideradas insustanciales (es decir, < 10 % del material, 9 %, 8 %, 7 %, 6 %, 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, o incluso 1 %).

15 Los soportes de óxido metálico refractario se refieren a partículas de soporte que tienen poros mayores de 20 Å y una amplia distribución de poros. Como se define en la presente descripción, dichos soportes de óxido metálico excluyen los tamices moleculares, específicamente, las zeolitas. En modalidades particulares, pueden utilizarse soportes de óxido de metal refractario de área superficial alta, por ejemplo, materiales de soporte de alúmina, también denominados "alúmina gamma" o "alúmina activada", que típicamente exhiben un área superficial BET superior a 60 metros cuadrados por gramo ("m²/g"), a menudo hasta aproximadamente 200 m²/g o más alta. Dicha alúmina activada
20 generalmente es una mezcla de las fases gamma y delta de alúmina, pero también podrían contener cantidades sustanciales de fases de alúmina eta, kappa y theta. Los óxidos metálicos refractarios distintos de la alúmina activada pueden usarse como soporte para al menos algunos de los componentes catalíticos en un catalizador dado. Por ejemplo, se conocen ceria a granel, zirconia, alúmina alfa y otros materiales para tal uso. Aunque muchos de estos materiales tienen la desventaja de tener un área superficial BET considerablemente menor que la alúmina activada,
25 esa desventaja tiende a compensarse con una mayor durabilidad o mejora del rendimiento del catalizador resultante. El "área superficial BET" tiene su significado habitual de referirse al método Brunauer, Emmett, Teller para determinar el área superficial mediante adsorción de N₂. El diámetro de poro y el volumen de poro también pueden determinarse mediante el uso de la adsorción BET tipo N₂.

30 Como se usa en la presente descripción, los tamices moleculares, como las zeolitas, se refieren a materiales, los cuales pueden en forma de partículas apoyar metales preciosos catalíticos, los materiales tienen una distribución de poros sustancialmente uniforme, con un tamaño de poro promedio no mayor de 20 Å. La referencia a un "soporte sin zeolita" en una capa de catalizador se refiere a un material que no es un tamiz molecular o zeolita y que recibe metales preciosos, estabilizadores, promotores, aglutinantes y similares mediante asociación, dispersión, impregnación, u
35 otros métodos adecuados. Los ejemplos de tales soportes incluyen, pero no se limitan a, óxidos metálicos refractarios de área superficial alta. Una o más modalidades de la presente invención incluyen un soporte de óxido de metal refractario de área superficial alta que comprende un compuesto activado seleccionado del grupo que consiste en alúmina, zirconia, sílice, titania, sílice-alúmina, zirconia-alúmina, titania-alúmina, lantana-alúmina, lantana-zirconia-alúmina, baria-alúmina, baria-lantana-alúmina, baria-lantana-neodimia-alúmina, zirconia-sílice,
40 titania-sílice, zirconia-titania.

La referencia a "impregnado" significa que una solución que contiene metales preciosos se coloca en poros de un material tal como una zeolita o un soporte sin zeolita. En modalidades detalladas, la impregnación de metales preciosos se consigue mediante humedad incipiente, donde un volumen de solución diluida que contiene metales preciosos es aproximadamente igual al volumen de poros de los cuerpos de soporte. La impregnación de humedad incipiente generalmente conduce a una distribución sustancialmente uniforme de la solución del precursor en todo el sistema de poros del material. Otros métodos para adicionar metales preciosos también se conocen en la técnica y pueden usarse.

50 La referencia a OSC (componente de almacenamiento de oxígeno) se refiere a una entidad que tiene un estado de valencia múltiple y puede almacenar y liberar oxígeno molecular en condiciones de escape. Típicamente, un componente de almacenamiento de oxígeno comprenderá uno o más óxidos reducibles de uno o más metales de tierras raras. Los ejemplos de componentes de almacenamiento de oxígeno adecuados incluyen ceria, zirconia y combinaciones de estos. La praseodimia también puede incluirse como un OSC o un promotor. El OSC puede incluir uno o más promotores o modificadores, como Y, La, Nd, Sm, Pr y combinaciones de estos.

La referencia al "motor diésel de combustión avanzada" se distingue de un motor diésel tradicional, e incluye motores de encendido por compresión de carga homogénea (HCCI), encendido por compresión de carga premezclada (PCCI), combustión a baja temperatura (LTC), o inyectores diésel activados hidráulicamente (HADI), que funcionan tras reducir la temperatura de la llama de combustión dentro del cilindro del motor y aumentar la uniformidad y la mezcla de la carga de combustible antes del encendido. En la técnica se conocen numerosas variantes de tecnologías de combustión avanzada, y la lista anterior no pretende incluir todas las variantes. El escape del motor diésel de combustión avanzada se caracteriza y se distingue del escape del motor diésel tradicional por tener emisiones de HC y CO más altas (en algunos casos del 50 % al 100 % más altas) y emisiones de NO_x más bajas (en algunos casos dos a tres veces más bajas) que los motores diésel tradicionales. Más específicamente, las emisiones de los vehículos de combustión avanzada se caracterizan típicamente por tener <0,18 g/km de NO_x, > 2,5 g/km de CO y > 0,5 g/km de HC
60
65

en el nuevo ciclo de conducción de emisiones (NEDC). El material particulado también puede reducirse significativamente en motores de combustión avanzada. Aunque las emisiones de un motor diésel de combustión avanzada de mezcla pobre pueden parecerse más a las emisiones de un motor de gasolina estequiométrico encendido por chispa, el modo de funcionamiento del motor es completamente diferente y, por lo tanto, la estrategia de tratamiento de escape también es completamente diferente. Como apreciará el experto en la técnica, las características de los gases de escape y el modo de funcionamiento del motor de los motores diésel de combustión avanzada que son diferentes a los motores diésel tradicionales y los motores de gasolina con encendido por chispa requerirán diferentes estrategias de tratamiento y/o composiciones catalizadoras para el tratamiento eficaz de HC, CO y NO_x que se ha usado previamente para motores diésel y de encendido por chispa.

A continuación, se proporcionan detalles de los componentes de un artículo y sistema de tratamiento de gases de acuerdo con las modalidades de la invención.

El portador

De acuerdo con una o más modalidades, el portador puede ser cualquiera de esos materiales usados típicamente para preparar catalizadores DOC y comprenderá preferentemente una estructura de panal de metal o cerámica. Puede emplearse cualquier portador adecuado, tal como un portador monolítico del tipo que tiene una pluralidad de pasajes paralelos, finos de flujo de gas que se extienden a través de una cara de entrada o salida del portador, de modo que están abiertos los pasajes al flujo de fluido a través de este. Los pasajes, que son esencialmente rutas rectas desde su entrada de fluido hasta su salida de fluido, están definidos por paredes sobre las cuales el material catalítico está recubierto como una "capa de recubrimiento" para que los gases que fluyen a través de los pasajes entren en contacto con el material catalítico. Los pasajes de flujo del portador monolítico son canales de paredes delgadas que pueden tener cualquier forma y tamaño de sección transversal adecuada, como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, ovalada, circular, etcétera. Dichas estructuras pueden contener de aproximadamente 9,3 a aproximadamente 93 o más aberturas de entrada de gas (es decir, "celdas") por centímetro cuadrado (de aproximadamente 60 a aproximadamente 600 o más aberturas de entrada de gas (es decir, "celdas") por pulgada cuadrada) de sección transversal.

El portador cerámico puede estar hecho de cualquier material refractario adecuado, por ejemplo, cordierita, alúmina de cordierita a, nitruro de silicio, carburo de silicio, mullita de zircón, espodumena, magnesia de alúmina-sílice, silicato de zirconio, silimanita, silicatos de magnesio, zircón, petalita, alúmina a, aluminosilicatos y similares.

Los portadores útiles para los compuestos catalíticos en capas de la presente invención también pueden ser de naturaleza metálica y pueden estar compuestos de uno o más metales o aleaciones metálicas. Los portadores metálicos pueden emplearse en diversas formas, tales como lámina corrugada o forma monolítica. Los soportes metálicos adecuados incluyen los metales resistentes al calor y las aleaciones metálicas tales como titanio y acero inoxidable, así como otras aleaciones en las que el hierro es un componente importante o sustancial. Dichas aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y/o aluminio, y la cantidad total de estos metales puede comprender ventajosamente al menos el 15 % en peso de la aleación, por ejemplo, del 10-25 % en peso de cromo, del 3-8 % en peso de aluminio y hasta el 20 % en peso de níquel. Las aleaciones también pueden contener cantidades pequeñas o trazas de uno o más de otros metales tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares. La superficie o los portadores metálicos pueden oxidarse a altas temperaturas, por ejemplo, 1000 °C y superiores, para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación tras formar una capa de óxido en la superficie del portador. Tal oxidación inducida por altas temperaturas puede mejorar la adherencia del soporte de óxido de metal refractario y los componentes metálicos de promoción catalítica al portador.

Preparación de compuestos catalizadores

Los compuestos catalizadores de la presente invención se forman en múltiples capas. Los compuestos pueden prepararse fácilmente mediante procesos que se conocen bien en la técnica anterior. Un proceso representativo se establece a continuación. Como se usa en la presente descripción, el término "capa de recubrimiento" tiene su significado habitual en la técnica de un recubrimiento delgado, adherente de un material catalítico u otro material aplicado a un material portador de sustrato, tal como un miembro portador de tipo panal, que es suficientemente poroso para permitir el paso a través de la corriente de gas a tratar.

El compuesto catalizador puede prepararse fácilmente en capas en un portador monolítico. Para una primera capa de una capa de recubrimiento específica, las partículas finamente divididas de un óxido metálico refractario de área superficial alta como la alúmina gamma se suspenden en un vehículo apropiado, por ejemplo, agua. El portador puede sumergirse una o más veces en dicha suspensión o la suspensión puede recubrirse sobre el portador de modo que se deposite en el portador la carga deseada del óxido metálico, por ejemplo, de aproximadamente 30,51 a aproximadamente 152,56 g/l (0,5 a aproximadamente 2,5 g/pulgada³) por inmersión. Para incorporar componentes tales como metales preciosos (por ejemplo, paladio, rodio, platino y/o combinaciones de los mismos), estabilizadores y/o promotores, dichos componentes pueden incorporarse en la suspensión como una mezcla de compuestos o complejos solubles en agua o dispersables en agua. Posteriormente, el portador recubierto se calienta mediante calentamiento, por ejemplo, a 400-600 °C durante de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 3 horas.

Típicamente, cuando se desea paladio, el componente de paladio se utiliza en forma de un compuesto o complejo para lograr la dispersión del componente en el soporte de óxido de metal refractario, por ejemplo, alúmina activada. Para los fines de la presente invención, el término "componente de paladio" significa cualquier compuesto, complejo o similar que, tras la calcinación o uso de este, se descompone o de otra forma se convierte en una forma catalíticamente activa, generalmente el metal o el óxido metálico. Pueden usarse compuestos solubles en agua o compuestos dispersables en agua o complejos del componente metálico siempre que el medio líquido usado para impregnar o depositar el componente metálico sobre las partículas de soporte de óxido metálico refractario no reaccione negativamente con el metal o su compuesto o complejo u otros componentes que pueden estar presentes en la composición catalizadora y que pueden eliminarse del componente metálico mediante volatilización o descomposición tras calentar y/o aplicar un vacío. En algunos casos, la finalización de la eliminación del líquido no puede tener lugar hasta que el catalizador se ponga en uso y se someta a las altas temperaturas encontradas durante el funcionamiento. Generalmente, tanto desde el punto de vista económico como medioambiental, se utilizan soluciones acuosas de compuestos o complejos solubles de metales preciosos. Por ejemplo, compuestos adecuados son nitrato de paladio o nitrato de paladio tetraminado. Durante la etapa de calcinación, o al menos durante la fase inicial de uso del compuesto, dichos compuestos se convierten en una forma catalíticamente activa del metal o un compuesto de este.

Un método adecuado para preparar cualquier capa del compuesto catalizador en capas de la invención es preparar una mezcla de una solución de un compuesto de metal precioso deseado (por ejemplo, un compuesto de paladio) y al menos un soporte, tal como un soporte de óxido de metal refractario, de área superficial alta, finamente dividido, por ejemplo, alúmina gamma, que está suficientemente seca para absorber sustancialmente toda la solución para formar un sólido húmedo que después se combina con agua para formar una suspensión que se puede recubrir. En una o más modalidades, la suspensión es ácida, que tiene, por ejemplo, un pH de aproximadamente 2 a menos de aproximadamente 7. El pH de la suspensión puede reducirse mediante la adición de una cantidad adecuada de un ácido inorgánico u orgánico a la suspensión. Pueden usarse combinaciones de ambos cuando se considera la compatibilidad del ácido y las materias primas. Los ácidos inorgánicos incluyen, pero no se limitan a, ácido nítrico. Los ácidos orgánicos incluyen, pero no se limitan a, ácido acético, propiónico, oxálico, malónico, succínico, glutámico, adípico, maléico, fumárico, ftálico, tartárico, cítrico y similares. Posteriormente, si se desea, pueden añadirse a la suspensión compuestos o estabilizadores solubles en agua o dispersables en agua, por ejemplo, acetato de bario, y un promotor, por ejemplo, nitrato de lantano.

En una modalidad, la suspensión se tritura a continuación para dar como resultado que sustancialmente todos los sólidos tengan tamaños de partícula de menos de aproximadamente 20 micrómetros, es decir, entre aproximadamente 0,1-15 micrómetros, en un diámetro promedio. La trituración puede realizarse en un molino de bolas u otro equipo similar, y el contenido de sólidos de la suspensión puede ser, por ejemplo, aproximadamente de 20-60 % en peso, más particularmente aproximadamente de 30-40 % en peso.

Pueden prepararse capas adicionales, es decir, capas segunda y tercera, y depositarse sobre la primera capa de la misma manera que se describe anteriormente para depositar la primera capa sobre el portador.

La provisión de sustratos catalizadores recubiertos, de zonas múltiples puede realizarse mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, como se describe en la Patente de Estados Unidos número 7,189,376.

Como se señaló anteriormente, el paladio (Pd) recientemente se ha vuelto de mayor interés para su uso en los DOC debido a su costo relativamente más bajo. Sin embargo, el costo no es el único factor a considerar en el diseño de una composición catalizadora automotriz. Independientemente del costo, si un material de catalizador particular es susceptible a envenenamiento o degradación en un entorno de escape de motor particular, ese material particular no se utilizará en una composición catalizadora si la composición catalizadora se envenena o degrada con el tiempo. En modalidades relacionadas con motores de combustión avanzada, Pd también puede tener varias ventajas de rendimiento sobre Pt. Por ejemplo, Pt es susceptible a la inhibición (es decir, envenenamiento) por CO a altas concentraciones, y Pt tiene un rendimiento muy pobre para la oxidación de metano. El Pd, por otro lado, no se autoinhibe por el CO y se sabe que es más eficaz que el Pt para la oxidación de parafina y metano. Dado que se esperan emisiones mayores de CO y metano de los motores diésel de combustión avanzada, el uso de Pd puede tener un beneficio significativo. Además, aunque los soportes que contienen Ce han encontrado un amplio uso en aplicaciones TWC, generalmente se evitan en aplicaciones diésel debido a su impacto negativo en el rendimiento de Pt en el escape de mezcla pobre. Esta invención propone el uso de Pd en combinación con soportes de metales preciosos que contienen Ce para destruir los niveles altos de CO y HC (particularmente metano) asociados con motores de combustión avanzada.

Debido a las características de combustión inestables en condiciones de arranque en frío, es probable que los motores de combustión avanzada se arranquen en un modo convencional que genere emisiones más bajas de CO y HC. Tan rápido como sea posible (por ejemplo, 1-2 minutos), el motor pasará al "modo de combustión avanzada" para reducir las emisiones de NO_x y PM del motor. El catalizador debe permanecer activo en ambos modos de funcionamiento y, por lo tanto, ser capaz de manejar grandes extremos en las emisiones de CO y HC. Aunque los catalizadores convencionales a base de Pt o Pt/Pd muestran un buen rendimiento de CO y HC en condiciones de funcionamiento diésel convencionales, su temperatura de apagado aumenta significativamente con niveles más altos de CO y HC de salida del motor. Además, una vez que el catalizador se activa y funciona en el "modo de combustión avanzada", debe

ser capaz de oxidar eficazmente estos componentes incluso cuando la temperatura general de salida del motor descienda.

El compuesto catalizador de acuerdo con una o más modalidades de la presente invención puede apreciarse más fácilmente con referencia a las Figuras 1 y 2. Las Figuras 1 y 2 muestran un miembro portador refractario 2, de acuerdo con una modalidad de la presente invención. Con referencia a la Figura 1, el miembro portador refractario 2 es una forma cilíndrica que tiene una superficie externa cilíndrica 4, una cara del extremo aguas arriba 6 y una cara del extremo aguas abajo 8, que es idéntica a la cara del extremo 6. El miembro portador 2 tiene una pluralidad de pasajes de flujo de gas 10 paralelos, finos, formados en este. Como se observa en la Figura 2, los pasajes de flujo 10 están formados por paredes 12 y se extienden a través del portador 2 desde la cara del extremo aguas arriba 6 hasta la cara del extremo aguas abajo 8, donde los pasajes 10 no están obstruidos para permitir el flujo de un fluido, por ejemplo, una corriente de gas, longitudinalmente a través del portador 2 a través de pasajes de flujo de gas 10 de estos. Como se observa más fácilmente en la Figura 2, las paredes 12 están dimensionadas y configuradas de manera que los pasajes de flujo de gas 10 tienen una forma poligonal sustancialmente regular, sustancialmente cuadrada en la modalidad ilustrada, pero con esquinas redondeadas de acuerdo con la Patente de Estados Unidos número 4,335,023, emitida el 15 de junio de 1982 a J. C. Dettling y otros. Una primera capa de recubrimiento 14, que en la técnica y algunas veces a continuación se denomina "capa de recubrimiento", se adhiere o recubre sobre las paredes 12 del miembro portador. Como se muestra en la Figura 2, una segunda capa de recubrimiento 16 se recubre sobre la primera capa de recubrimiento 14 como se describió anteriormente. En una modalidad, puede aplicarse una capa base (no mostrada) al sustrato debajo de la primera capa de recubrimiento 16.

Como se muestra en la Figura 2, el miembro portador incluye espacios vacíos proporcionados por los pasajes de flujo de gas 10, y el área de la sección transversal de estos pasajes 10 y el grosor de las paredes 12 que definen los pasajes variarán de un tipo de miembro portador a otro. Del mismo modo, el peso de la capa de recubrimiento aplicada a dichos portadores variará de un caso a otro. Por consiguiente, al describir la cantidad de capa de recubrimiento o componente de metal catalítico u otro componente de la composición, es conveniente usar unidades de peso de componente por unidad de volumen del portador del catalizador. Por lo tanto, las unidades gramos por pulgada cúbica ("g/pulgada³") y gramos por pie cúbico ("g/pie³") se usan en la presente descripción para denominar el peso de un componente por volumen del miembro portador, que incluye el volumen de espacios vacíos del miembro portador.

De acuerdo con la presente invención, las capas de recubrimiento de la presente invención están recubiertas por zonas de tal manera que la primera capa de recubrimiento está en el extremo aguas arriba, y la segunda capa de recubrimiento en el extremo aguas abajo del sustrato portador. Por ejemplo, una capa de recubrimiento aguas arriba puede recubrirse sobre una parte de la región aguas arriba del sustrato y una capa de recubrimiento aguas abajo puede recubrirse sobre una parte aguas abajo del sustrato. En dichas modalidades, la segunda o aguas abajo capa de recubrimiento de la presente invención puede recubrirse al menos parcialmente sobre la primera o aguas arriba capa de recubrimiento.

La modalidad del compuesto catalizador que incluye zonas aguas arriba y aguas abajo puede entenderse más fácilmente con referencia a las Figuras 3A a 3E. La Figura 3A muestra una modalidad de un compuesto catalizador de oxidación por zonas 20 para reducir las emisiones de gases de escape de un motor. Un sustrato portador 22, por ejemplo, un monolito de tipo panal, que tiene un extremo de entrada o aguas arriba 25, y un extremo de salida o aguas abajo 27 y una longitud axial que se extiende entre el extremo de entrada 25 y el extremo de salida, contiene dos capas de recubrimiento diferentes recubiertas por zonas. Una primera capa de recubrimiento 24 y una segunda capa de recubrimiento 26 se aplican al sustrato 22. La primera capa de recubrimiento 24 se extiende desde el extremo de entrada o aguas arriba 25 y contiene un primer soporte de óxido metálico refractario que incluye cerio y un componente de paladio (Pd), la primera capa de recubrimiento está sustancialmente libre de un tamiz molecular y platino. Una segunda capa de recubrimiento 26 se extiende desde el extremo de salida o aguas abajo 27 y comprende un segundo soporte de óxido refractario, un componente de platino y un tamiz molecular, la segunda capa de recubrimiento está sustancialmente libre de paladio. En una modalidad detallada, el platino y el paladio están presentes en una relación 2:1.

La longitud de la capa de recubrimiento aguas arriba 24 también puede describirse como un porcentaje de la longitud del miembro catalítico desde el borde aguas arriba hasta el de aguas abajo. Típicamente, la capa de recubrimiento aguas arriba 24 comprenderá de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 95 % de la longitud total del soporte de sustrato. Con la parte de capa de recubrimiento aguas abajo 26 que cubre la parte, aguas abajo restante del sustrato 22. Por lo tanto, la parte de capa de recubrimiento aguas abajo 26 puede comprender del 95 % a aproximadamente el 5 % de la longitud axial del sustrato 22. En la modalidad mostrada en la Figura 3A, la segunda capa de recubrimiento 26 solapa al menos parcialmente la primera capa de recubrimiento 24.

De acuerdo con otras modalidades, como se muestra en la Figura 3B, puede aplicarse una capa base 28 al sustrato antes de la primera capa de recubrimiento 24. En una modalidad específica, la capa base no tiene intencionalmente ningún componente de metal precioso añadido a la composición de la capa base. Por ejemplo, la capa base puede comprender un soporte de óxido refractario. A través de la difusión o migración, algo de paladio de la primera capa de recubrimiento puede estar presente en la capa base 28. Las composiciones de la primera capa de recubrimiento 24 y la segunda capa de recubrimiento pueden ser como se describió anteriormente con respecto a la Figura 3A.

Con referencia ahora a la Figura 3C, se muestra una estrategia de recubrimiento alternativa. En esta modalidad, la primera capa de recubrimiento 24 se extiende desde el extremo de entrada hacia el extremo de salida. Una segunda capa de recubrimiento 26 se ubica adyacente y aguas abajo de la primera capa de recubrimiento. La primera capa de recubrimiento 24 puede solapar al menos parcialmente la segunda capa de recubrimiento. En una modalidad, la primera capa de recubrimiento 24 contiene un primer soporte de óxido metálico refractario que incluye cerio y un componente de paladio (Pd), la primera capa de recubrimiento está sustancialmente libre de un tamiz molecular y platino. La segunda capa de recubrimiento comprende un segundo soporte de óxido refractario, un componente de platino y un tamiz molecular, la segunda capa de recubrimiento está sustancialmente libre de paladio. En una modalidad detallada, el platino y el paladio están presentes en una relación 2:1. En otra modalidad, la composición de la primera y segunda capas de recubrimiento puede invertirse. La primera capa de recubrimiento puede extenderse desde el extremo de entrada 25 hasta aproximadamente el 5 % y hasta aproximadamente el 95 % de la longitud axial del sustrato. La segunda capa de recubrimiento 26 se extiende desde el extremo de salida 27, y la capa de salida puede extenderse de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 95 % de la longitud axial del sustrato.

La Figura 3D muestra una modalidad en la que la primera capa de recubrimiento 24 y la segunda capa de recubrimiento 26 están situadas una al lado de la otra a lo largo del sustrato portador 22. La primera capa de recubrimiento 24 de modalidades específicas se extiende desde el extremo de entrada 25 del sustrato 22 a través del intervalo de aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 95 % de la longitud del sustrato 22. En modalidades específicas, la primera capa de recubrimiento se extiende a lo largo de la longitud del sustrato en el intervalo de aproximadamente 40 % y 60 %, por ejemplo, 40 %, 45 %, 50 %, 55 % o 60 % de la longitud del sustrato. La segunda capa de recubrimiento 26 se extiende desde el extremo de salida 27 del sustrato 22 a lo largo de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 95 % de la longitud axial del sustrato. La composición de la primera y segunda capas de recubrimiento puede ser como se describió anteriormente con respecto a las Figuras 3A a 3C.

La Figura 3E (no está de acuerdo con la presente invención) muestra un diseño en el que la primera capa de recubrimiento 24 cubre la longitud axial completa del sustrato 22, y la segunda capa de recubrimiento 26 cubre la primera capa de recubrimiento 24. La composición de la primera y segunda capas de recubrimiento puede ser como se describió anteriormente con respecto a las Figuras 3A a 3C.

Las cargas adecuadas para los componentes en la primera y segunda capas de recubrimiento son las siguientes.

El componente Pd en la primera capa de recubrimiento puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 4,94 g/l (que incluye 0,71, 1,06, 1,41, 1,77, 2,12, 2,47, 2,82, 3,18, 3,53, 3,88, 4,24 y 4,59 g/l) (de aproximadamente 10 g/pie³ a aproximadamente 140 g/pie³ (que incluye 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120 y 130 g/pie³)). El componente Pt puede estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,71 a aproximadamente 4,94 g/l (que incluye 1,06, 1,41, 1,77, 2,12, 2,47, 2,82, 3,18, 3,53, 3,88, 4,24 y 4,59 g/l) (de aproximadamente 20 g/pie³ a aproximadamente 140 g/pie³ (que incluye 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130 g/pie³)). El soporte que contiene cerio puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 6,10 a 244 g/l (aproximadamente de 0,1 a aproximadamente 4 g/pulgada³), con un intervalo más específico de aproximadamente 30,51 a 122,05 g/l (de aproximadamente 0,5 a 2 g/pulgada³).

El soporte de óxido refractario, por ejemplo, alúmina puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 6,10 a aproximadamente 183,07 g/l (de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 g/pulgada³), con un intervalo más específico de aproximadamente 30,51 a aproximadamente 122,05 g/l (de aproximadamente 0,5 g/pulgada³ a aproximadamente 2 g/pulgada³). Un tamiz molecular, por ejemplo, zeolita H-beta puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 6,10 a aproximadamente 61,02 g/l (de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 g/pulgada³), con un intervalo más específico de aproximadamente 12,20 a aproximadamente 30,51 g/l (de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,5 g/pulgada³).

El compuesto catalizador de oxidación diésel (DOC) de la presente invención puede usarse en un sistema integrado de tratamiento de emisiones que comprende uno o más componentes adicionales para el tratamiento de emisiones de gases de escape diésel. Por ejemplo, el sistema de tratamiento de emisiones puede comprender además un componente de filtro de hollín catalizado (CSF) y/o un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR). El catalizador de oxidación diésel puede ubicarse aguas arriba o aguas abajo del filtro de hollín y/o el componente de reducción catalítica selectiva.

Además de tratar las emisiones de gases de escape mediante el uso de un catalizador de oxidación, la presente invención puede emplear un filtro de hollín para la eliminación del material particulado. El filtro de hollín puede ubicarse aguas arriba o aguas abajo del DOC, pero típicamente, el filtro de hollín se ubicará aguas abajo del catalizador de oxidación diésel. En una modalidad, el filtro de hollín es un filtro de hollín catalizado (CSF). El CSF puede comprender un sustrato recubierto con una capa de recubrimiento que contiene uno o más catalizadores para quemar el hollín atrapado y/o oxidar las emisiones de corrientes de gases de escape. En general, el catalizador de quema de hollín puede ser cualquier catalizador conocido para la combustión de hollín. Por ejemplo, el CSF puede recubrirse con uno o más óxidos refractarios de área superficial alta (por ejemplo, un óxido de zirconia) y/o un catalizador de oxidación (por ejemplo, un ceria-zirconia) para la combustión de hidrocarburos sin quemar y, en cierto grado, material

particulado. El catalizador de quema de hollín puede ser un catalizador de oxidación que comprende uno o más catalizadores de metales preciosos (PM) (platino, paladio y/o rodio).

5 En general, puede usarse cualquier sustrato de filtro conocido en la técnica, que incluye, por ejemplo, un filtro de flujo de pared de tipo panel, filtro de fibra enrollada o empaquetada, espuma de celda abierta, filtro de metal sinterizado, etcétera, se prefieren los filtros de flujo de pared. Los sustratos de flujo de pared útiles para soportar las composiciones de CSF tienen una pluralidad de pasajes de flujo de gas finos, sustancialmente paralelos que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato. Típicamente, cada pasaje está bloqueado en un extremo del cuerpo del sustrato, con pasajes alternos bloqueados en las caras de los extremos opuestos. Dichos portadores monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 900 o más pasajes de flujo (o "celdas") por pulgada cuadrada de sección transversal, aunque pueden usarse muchos menos. Por ejemplo, el portador puede tener de aproximadamente 7,75 a 93 celdas por centímetro cuadrado (de aproximadamente 50 a 600 celdas por pulgada cuadrada), más generalmente de aproximadamente 31 a 62 celdas por centímetro cuadrado (de aproximadamente 200 a 400 celdas por pulgada cuadrada ("cpsi")). Las celdas pueden tener secciones transversales que sean rectangulares, cuadradas, circulares, 10 ovaladas, triangulares, hexagonales, o tienen otras formas poligonales. Los sustratos de flujo de pared típicamente tienen un grosor de pared entre 0,005 y 0,254 cm (0,002 y 0,1 pulgadas). Los sustratos de flujo de pared preferidos tienen un grosor de pared de entre 0,005 y 0,38 cm (0,002 y 0,015 pulgadas).

20 Otros sustratos de filtro de flujo de pared están compuestos de materiales de tipo cerámico como cordierita, alúmina a, carburo de silicio, nitruro de silicio, zirconia, mullita, espodumena, alúmina-sílice-magnesia o silicato de zirconio, o de metal poroso, refractario. Los sustratos de flujo de pared también pueden estar formados por materiales compuestos de fibra cerámica. Los sustratos de flujo de pared preferidos están formados por cordierita y carburo de silicio. Dichos materiales son capaces de resistir el medio ambiente, particularmente las altas temperaturas, encontradas en el tratamiento de las corrientes de escape.

25 El sistema de tratamiento de gases de escape de la presente invención puede comprender además un componente de reducción catalítica selectiva (SCR). El componente SCR puede ubicarse aguas arriba o aguas abajo del DOC y/o filtro de hollín. Un componente catalizador adecuado SCR para su uso en el sistema de tratamiento de emisiones es capaz de catalizar eficazmente la reducción del componente NO_x a temperaturas inferiores a 600 °C, de modo que niveles adecuados de NO_x pueden tratarse incluso en condiciones de carga baja que típicamente se asocian con 30 temperaturas de escape más bajas. Preferentemente, el artículo catalizador es capaz de convertir al menos el 50 % del componente NO_x a N_2 , en dependencia de la cantidad de reductante añadido al sistema. Otro atributo deseable para la composición es que posee la capacidad de catalizar la reacción de O_2 con cualquier exceso de NH_3 a N_2 y H_2O , de modo que el NH_3 no se emite a la atmósfera. Las composiciones catalizadoras de SCR útiles usadas en el sistema de 35 tratamiento de emisiones también deberían tener resistencia térmica a temperaturas superiores a 650 °C. Dichas temperaturas altas pueden encontrarse durante la regeneración del filtro de hollín catalizado aguas arriba.

40 Las composiciones catalizadoras SCR adecuadas se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos números 4,961,917 (la patente '917) y 5,516,497. Las composiciones descritas en la patente '917 incluyen uno o ambos de un promotor de hierro y cobre presente en una zeolita en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 30 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente 1 a 5 por ciento en peso, del peso total de promotor más zeolita. Además de su capacidad para catalizar la reducción de NO_x con NH_3 a N_2 , las composiciones descritas también pueden promover la oxidación del exceso de NH_3 con O_2 , especialmente para aquellas composiciones que tienen mayores concentraciones de promotor. El sistema puede incluir además un artículo catalítico de almacenamiento y liberación de NO_x (NSR). En ciertas modalidades, uno u otro de un artículo catalítico SCR o NSR se incluye en el 45 sistema.

50 En una modalidad, la presente invención se dirige a un sistema de tratamiento de emisiones que comprende uno o más componentes adicionales para el tratamiento de emisiones de gases de escape diésel como se define en la reivindicación 11. Un sistema de tratamiento de emisiones ilustrativo puede apreciarse más fácilmente con referencia a la Figura 4, que muestra una representación esquemática de un sistema de tratamiento de emisiones 32, de acuerdo con esta modalidad de la presente invención. Con referencia a la Figura 4, una corriente de gas de escape que contiene contaminantes gaseosos (por ejemplo, hidrocarburos sin quemar, monóxido de carbono y NO_x) y material 55 particulado se transporta a través de la línea 36 desde un motor 34 a un catalizador de oxidación diésel (DOC) 38, que está recubierto con la composición de capa de recubrimiento novedosa de la presente invención. En el DOC 38, los hidrocarburos gaseosos y no volátiles sin quemar (es decir, el SOF) y el monóxido de carbono se combustionan en gran medida para formar dióxido de carbono y agua. Además, una proporción del NO del componente NO_x puede oxidarse a NO_2 en el DOC. A continuación, la corriente de escape se transporta a través de la línea 40 a un filtro de hollín catalizado (CSF) 42, que atrapa el material particulado presente dentro de la corriente de gases de escape. El 60 CSF 42 se cataliza opcionalmente para la regeneración pasiva. Después de la eliminación del material particulado, a través de CSF 42, la corriente de gas de escape se transporta a través de la línea 44 a un componente de reducción catalítica selectiva (SCR) 16 aguas abajo para el tratamiento y/o conversión de NO_x . El DOC 38 puede colocarse en una posición de acoplamiento cerrado.

65 Una o más modalidades de la invención se dirigen a métodos para tratar una corriente de gas de escape diésel que comprende CO, HC y NO_x . La corriente de gas de escape se pone en contacto con una primera capa de recubrimiento

que comprende un primer soporte de óxido de metal refractario que incluye cerio y un componente de paladio (Pd), la primera capa de recubrimiento está sustancialmente libre de un tamiz molecular y platino. Posteriormente, el gas de escape entra en contacto con la segunda capa de recubrimiento que comprende un segundo soporte de óxido refractario, un componente de platino y un tamiz molecular, la segunda capa de recubrimiento está sustancialmente libre de paladio, en donde la primera capa de recubrimiento está aguas arriba y adyacente a la segunda capa de recubrimiento a lo largo del sustrato portador.

En otras modalidades, la corriente de gas de escape diésel posterior al contacto con la segunda capa de recubrimiento se dirige a un filtro de hollín catalizado (CSF) ubicado aguas abajo del catalizador de oxidación diésel. En modalidades adicionales, la corriente de gas de escape diésel posterior al contacto con el filtro de hollín catalizado (CSF) se dirige a un componente de reducción catalítica selectiva (SCR) ubicado aguas abajo del filtro de hollín catalizado (CSF).

Las composiciones de catalizador DOC descritas en la presente descripción pueden ser útiles como catalizadores estables de acoplamiento cerrado. Los catalizadores de acoplamiento cerrado se colocan cerca de un motor para permitirles alcanzar las temperaturas de reacción lo antes posible. En modalidades específicas, el catalizador de acoplamiento cerrado se coloca a un máximo de tres pies, más específicamente, a un máximo de un pie del motor, e incluso más específicamente, a menos de seis pulgadas del motor. Los catalizadores de acoplamiento cerrado a menudo se unen directamente al colector de gases de escape. Debido a su proximidad al motor, los catalizadores de acoplamiento cerrado son preferentemente estables a temperaturas altas.

Las modalidades específicas según la presente invención se describirán ahora en los siguientes ejemplos. Aunque la descripción instantánea pone énfasis en la oxidación en un motor diésel, los catalizadores de oxidación descritos en la presente descripción son útiles para otras reacciones catalíticas, tales como la oxidación de CO e hidrocarburos en motores de gasolina.

La invención es capaz de otras modalidades y de practicarse de varias maneras. A continuación, se proporcionan diseños preferidos para los compuestos catalizadores en capas, que incluyen combinaciones tales como las mencionadas, usadas solas o en combinaciones ilimitadas, cuyos usos incluyen sistemas y métodos de otros aspectos de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo de referencia 1 – Compuesto catalizador en capas

Se preparó una composición catalizadora de Pt/Pd recubierta con dos capas mediante el recubrimiento de suspensiones acuosas que contienen Pt y Pd sobre un sustrato de monolito de panal de cordierita de 3,81 cm (1,5") de diámetro por 5,08 cm (2") de largo (62 celdas por cm cuadrado con grosor de pared de 0,10 mm - 400 cpsi con grosor de pared de 4 mil). La capa inferior comprendía Pd en OSC y la capa superior comprendía Pt en alúmina. La carga total de metales preciosos fue de 3,88 g/l (110 g/pie³), y la relación Pt/Pd fue de 2:1. Las dos capas se prepararon de la siguiente manera:

Capa inferior

Un material OSC que comprende 18 % de ceria, 10 % de itria, 5 % de neodimia, 5 % de lantana y 62 % de zirconia y que tiene un área superficial BET de aproximadamente 80 m²/g se impregnó con una sal de Pd soluble en agua mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. El polvo resultante se secó y después se calcinó a 450 °C durante 1 hora. El polvo calcinado se colocó en agua DI, y el pH de la suspensión acuosa resultante se redujo a 4,6 mediante la adición de un ácido inorgánico. Después de reducir el tamaño de partícula a 90 % menos de 5 um por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, la suspensión se recubrió sobre un sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición también conocidos en la técnica. El monolito recubierto se calcinó después a 450 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación fue de aproximadamente 122,05 g/l (2,0 g/pulgada³).

Capa superior

Una alúmina gamma de área superficial alta que tiene un área superficial BET de aproximadamente 150 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,85 cc/g, y un tamaño de poro promedio de aproximadamente 100 Å se impregnó con una sal de Pt soluble en agua mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. El polvo se impregnó adicionalmente con un ácido orgánico. El polvo resultante se colocó posteriormente en agua DI, y el pH de la suspensión acuosa resultante se redujo a 4,6 mediante la adición de un ácido inorgánico. Posteriormente, se añadió polvo seco de zeolita H-Beta a la suspensión. Después de reducir el tamaño de partícula a 90 % menos de 11 um por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, la suspensión se recubrió sobre la capa inferior sobre el sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición también conocidos en la técnica. El monolito recubierto se calcinó después a 450 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento para la capa superior después de la calcinación fue de aproximadamente 79,33 g/l (1,3 g/pulgada³) con zeolita beta que comprende 18,31 g/l (0,3 g/pulgada³).

Ejemplo de referencia 2 - Compuesto catalizador de capas inversas

5 Se preparó una composición catalizadora de Pt/Pd recubierta con dos capas mediante el recubrimiento de suspensiones acuosas que contienen Pt y Pd sobre un sustrato de monolito de panal de cordierita de 3,81 cm (1,5") de diámetro por 5,08 cm (2") de largo (62 celdas por cm cuadrado con grosor de pared de 0,10 mm - 400 cpsi con grosor de pared de 4 mil). La capa inferior comprendía Pt en alúmina y la capa superior comprendía Pd en OSC. La carga total de metales preciosos fue de 3,88 g/l (110 g/pie³), y la relación Pt/Pd fue de 2:1. Las suspensiones para las dos capas se prepararon de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo # 1, pero las capas se aplicaron en el orden opuesto al Ejemplo # 1. La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación fue de aproximadamente 79,33 g/l (1,3 g/pulgada³) para la capa inferior (con zeolita beta que comprende 18,31 g/l (0,3 g/pulgada³)) y 122,05 g/l (2,0 g/pulgada³) para la capa superior.

Ejemplo 3 Compuesto catalizador por zonas

15 Se preparó una composición de catalizador de Pt/Pd recubierta con dos zonas mediante recubrimiento axial de suspensiones acuosas que contienen Pt y Pd sobre un sustrato monolítico de panal de cordierita de 3,81 cm (1,5") de diámetro por 5,08 cm (2") de largo (62 celdas por cm cuadrado con 0,10 mm de grosor de pared - 400 cpsi con un grosor de pared de 4 mil). La zona frontal (50 % frontal de la longitud del monolito) comprendía Pd en OSC y la zona posterior (50 % posterior de la longitud del monolito) comprendía Pt en alúmina. La carga total de metales preciosos fue de 3,88 g/l (110 g/pie³), y la relación Pt/Pd fue de 2:1. Las dos zonas se prepararon de la siguiente manera:

Zona frontal (aguas arriba)

25 Un material OSC que comprende 18 % de ceria, 10 % de itria, 5 % de neodimia, 5 % de lantana y 62 % de zirconia y que tiene un área superficial BET de aproximadamente 80 m²/g se impregnó con una sal de Pd soluble en agua mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. El polvo resultante se secó y después se calcinó a 450 °C durante 1 hora. El polvo calcinado se colocó en agua DI, y el pH de la suspensión acuosa resultante se redujo a 4,6 mediante la adición de un ácido inorgánico. Después de reducir el tamaño de partícula a 90 % menos de 6 um por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, la suspensión se recubrió sobre el 1/2 frontal de la longitud de un sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición también conocidos en la técnica. El monolito recubierto se secó y después se calcinó a 450 °C durante 1 hora. Se aplicó una segunda capa de manera similar sobre la primera capa (de nuevo, solo el 1/2 frontal de la longitud del sustrato), y el monolito recubierto dos veces se secó y se calcinó nuevamente a 450 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento para la zona de entrada después de la segunda calcinación fue de aproximadamente 195,28 g/l (3,2 g/pulgada³).

Zona posterior (aguas abajo)

40 Una alúmina gamma de área superficial alta que tiene un área superficial BET de aproximadamente 150 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,85 cc/g, y un tamaño de poro promedio de aproximadamente 100 Å se impregnó con una sal de Pt soluble en agua mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. El polvo se impregnó adicionalmente con un ácido orgánico. El polvo resultante se colocó posteriormente en agua DI, y el pH de la suspensión acuosa resultante se redujo a 4,5 mediante la adición de un ácido inorgánico. Posteriormente, se añadió polvo seco de zeolita H-Beta a la suspensión. Después de reducir el tamaño de partícula a 90 % menos de 13 um por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, la suspensión se revistió sobre el 1/2 posterior de la longitud del sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición también conocidos en la técnica. El monolito recubierto se secó y después se calcinó a 450 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento para la zona de salida después de la calcinación fue de aproximadamente 79,33 g/l (1,3 g/pulgada³) con zeolita H-Beta que comprende 18,31 g/l (0,3 g/pulgada³).

50 Una segunda suspensión de la zona posterior se preparó de manera similar mediante el uso de una alúmina gamma dopada con sílice de área superficial alta que comprende 5 % de sílice y que tiene un área superficial BET de aproximadamente 115 m²/g y un volumen de poro de aproximadamente 0,70 cc/g. La suspensión se recubrió como una segunda capa sobre el 1/2 posterior de la longitud del sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición conocidos en la técnica. El monolito recubierto se secó y después se calcinó a 450 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento para la segunda capa de la zona de salida después de la calcinación fue de aproximadamente 79,33 g/l (1,3 g/pulgada³) con zeolita H-Beta que comprende 18,31 g/l (0,3 g/pulgada³).

Ejemplo de referencia 4 (Compuesto catalizador de zona inversa)

60 Se preparó una composición de catalizador de Pt/Pd recubierta con dos zonas mediante recubrimiento axial de suspensiones acuosas que contienen Pt y Pd sobre un sustrato monolítico de panal de cordierita de 3,81 cm (1,5") de diámetro por 5,08 cm (2") de largo (62 celdas por cm cuadrado con 0,10 mm de grosor de pared - 400 cpsi con un grosor de pared de 4 mil). La zona frontal (50 % frontal de la longitud del monolito) comprendía Pt en alúmina y la zona posterior (50 % posterior de la longitud del monolito) comprendía Pd en OSC. La carga total de metales preciosos fue de 3,88 g/l (110 g/pie³), y la relación Pt/Pd fue de 2:1. Las suspensiones para las dos zonas se prepararon de acuerdo

con el procedimiento del Ejemplo # 3, pero las zonas se aplicaron en la orientación opuesta al Ejemplo # 3. La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación para las dos capas de la zona de entrada (Pt/alúmina) fue de aproximadamente 158,66 g/l (2,6 g/pulgada³) (con zeolita beta que comprende 36,61 g/l (0,6 g/pulgada³)). La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación para las dos capas de la zona de salida (Pd/OSC) fue de aproximadamente 195,28 g/l (3,2 g/pulgada³).

Ejemplo 5 (Compuesto catalizador por zonas superpuesto)

Se preparó una composición catalizadora de Pt/Pd recubierta con dos zonas superpuestas mediante recubrimiento axial de suspensiones acuosas que contienen Pt y Pd sobre un sustrato monolítico de panel de cordierita de 3,81 cm (1,5") de diámetro por 5,08 cm (2") de largo (62 celdas por cm cuadrado con grosor de pared de 0,10 mm - 400 cpsi con grosor de pared de 4 mil). La zona frontal (70 % frontal de la longitud del monolito) comprendía Pd en OSC y la zona posterior (70 % posterior de la longitud del monolito) comprendía Pt en alúmina. Posteriormente, el 40 % medio del sustrato comprendía zonas superpuestas con una capa inferior de Pd/OSC y una capa superior de Pt/alúmina. La carga total de metales preciosos fue de 3,42 g/l (97 g/pe³), y la relación Pt/Pd fue de 2:1. Las dos zonas se prepararon de la siguiente manera:

Zona frontal (aguas arriba)

Un material OSC que comprende 18 % de ceria, 10 % de itria, 5 % de neodimia, 5 % de lantana y 62 % de zirconia y que tiene un área superficial BET de aproximadamente 80 m²/g se impregnó con una sal de Pd soluble en agua mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. El polvo resultante se secó y después se calcinó a 450 °C durante 1 hora. El polvo calcinado se colocó en agua DI y el pH de la suspensión acuosa resultante se redujo a 4,4 mediante la adición de un ácido inorgánico. Después de reducir el tamaño de partícula a 90 % menos de 8 um por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, la suspensión se recubrió sobre la longitud frontal del 70 % de un sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición también conocidos en la técnica. El monolito recubierto se secó y después se calcinó a 550 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento para la zona de entrada después de la segunda calcinación fue de aproximadamente 122,05 g/l (2,0 g/pulgada³).

Zona posterior (zona aguas abajo)

Una alúmina gamma de área superficial alta que tiene un área superficial BET de aproximadamente 150 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,85 cc/g, y un tamaño de poro promedio de aproximadamente 100 Å se impregnó con una sal de Pt soluble en agua mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. El polvo se impregnó adicionalmente con un ácido orgánico. El polvo resultante se colocó posteriormente en agua DI, y el pH de la suspensión acuosa resultante se redujo a 4,5 mediante la adición de un ácido inorgánico. Después de reducir el tamaño de partícula a 90 % menos de 11 um por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, se adicionó una segunda suspensión que comprende zeolita SAL-Beta (ácido sulfúrico lixiviado beta) y pre-molida de manera similar a un tamaño de partícula 90 % menos de 30 um. La suspensión de material compuesto resultante se recubrió sobre el 70 % posterior de la longitud de un sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición también conocidos en la técnica. El monolito recubierto se secó y después se calcinó a 550 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento para la zona de salida después de la calcinación fue de aproximadamente 85,43 g/l (1,4 g/pulgada³) con zeolita SAL-Beta que comprende 18,31 g/l (0,3 g/pulgada³).

Ejemplo de referencia 6 (Compuesto catalizador por zonas superpuesto invertido)

Se preparó una composición catalizadora de Pt/Pd recubierta con dos zonas superpuestas mediante recubrimiento axial de suspensiones acuosas que contienen Pt y Pd sobre un sustrato monolítico de panel de cordierita de 3,81 cm (1,5") de diámetro por 5,08 cm (2") de largo (62 celdas por cm cuadrado con grosor de pared de 0,10 mm - 400 cpsi con grosor de pared de 4 mil). La zona frontal (70 % frontal de la longitud del monolito) comprendía Pd en OSC y la zona posterior (70 % posterior de la longitud del monolito) comprendía Pt en alúmina. Posteriormente, el 40 % medio del sustrato comprendía zonas superpuestas con una capa inferior de Pt/alúmina y una capa superior de Pd/OSC. La carga total de metales preciosos fue de 3,42 g/l (97 g/pe³), y la relación Pt/Pd fue de 2:1. Las suspensiones para las dos zonas se prepararon de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo # 5, pero las zonas se recubrieron en el orden opuesto lo que da como resultado una orientación de superposición opuesta como en el Ejemplo # 5. La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación para la zona de entrada (Pt/alúmina) fue de aproximadamente 85,43 g/l (1,4 g/pulgada³) (con zeolita SAL-beta que comprende 18,31 g/l (0,3 g/pulgada³)). La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación para la zona de salida (Pd/OSC) fue de aproximadamente 122,05 g/l (2,0 g/pulgada³).

Ejemplo de referencia 7 Compuesto catalizador recubierto uniforme sin zeolita

Se preparó una composición catalizadora de Pt/Pd recubierta con una mezcla uniforme de Pd sobre OSC y Pt sobre alúmina mediante recubrimiento de una suspensión acuosa que contiene Pt y Pd sobre un sustrato monolítico de panel de cordierita de 3,81 cm (1,5") de diámetro por 5,08 cm (2") de largo (62 celdas por cm cuadrado con un grosor de

pared de 0,10 mm - 400 cpsi con un grosor de pared de 4 mil). La carga total de metales preciosos fue de 3,88 g/l (110 g/pie³), y la relación Pt/Pd fue de 2:1. La suspensión acuosa que contiene Pt y Pd se preparó de la siguiente manera:

5 Un material de OSC que comprende 20 % de ceria, 6 % de neodimia, 6 % de lantana y 68 % de zirconia y que tiene un área superficial BET de aproximadamente 100 m²/g se impregnó con una sal de Pd soluble en agua mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. Por separado, una alúmina gamma de área superficial alta que tiene un área superficial BET de aproximadamente 150 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,4 cc/g y un tamaño de poro promedio de aproximadamente 50 Å se impregnó con una sal de Pt soluble en agua mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. Este polvo se impregnó adicionalmente con un ácido orgánico. Los polvos
10 impregnados de Pd/OSC y Pt/alúmina resultantes se colocaron en agua DI, y el pH de la suspensión acuosa resultante se redujo a 3,7 mediante la adición de un ácido orgánico. Después de reducir el tamaño de partícula a 90 % menos de 9 um por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, la suspensión se recubrió sobre un sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición también conocidos en la técnica. El monolito recubierto se secó y después se calcinó a 550 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación fue de aproximadamente 97,64 g/l (1,6 g/pulgada³) con material OSC que comprende aproximadamente 61,02 g/l (1,0 g/pulgada³) y alúmina que comprende 30,51 g/l (0,5 g/pulgada³). Se aplicó una segunda capa de manera similar sobre la primera capa, y el monolito recubierto dos veces se secó y se calcinó nuevamente a 550 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento para la segunda capa después de la calcinación fue de aproximadamente 97,64 g/l (1,6 g/pulgada³) con material OSC que comprende aproximadamente 61,02 g/l (1,0 g/pulgada³) y alúmina que comprende 30,51 g/l (0,5 g/pulgada³).

Ejemplo comparativo 8 Compuesto catalizador recubierto uniforme con zeolita

25 Se preparó una composición de catalizador de Pt/Pd recubierta con una mezcla uniforme de Pd sobre OSC, Pt sobre alúmina y zeolita beta mediante recubrimiento de una suspensión acuosa que contiene Pt y Pd sobre un sustrato monolítico de panel de cordierita de 3,81 cm (1,5") de diámetro por 5,08 cm (2") de largo (62 celdas por cm cuadrado con un grosor de pared de 0,10 mm - 400 cpsi con un grosor de pared de 4 mil). La carga total de metales preciosos fue de 3,88 g/l (110 g/pie³), y la relación Pt/Pd fue de 2:1. La suspensión acuosa que contiene Pt y Pd se preparó de la siguiente manera:

30 Un material de OSC que comprende 20 % de ceria, 6 % de neodimia, 6 % de lantana y 68 % de zirconia y que tiene un área superficial BET de aproximadamente 100 m²/g se impregnó con una sal de Pd soluble en agua mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. Por separado, se impregnó una alúmina gamma de área superficial alta que tiene un área superficial BET de aproximadamente 150 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,4 cc/g, y un tamaño de poro promedio de aproximadamente 50 Å con una sal de Pt soluble en agua mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. Este polvo se impregnó adicionalmente con un ácido orgánico. Los polvos
35 impregnados de Pd/OSC y Pt/alúmina resultantes se colocaron en agua DI, y el pH de la suspensión acuosa resultante se redujo a 3,7 mediante la adición de un ácido orgánico. Posteriormente, se añadió polvo de zeolita H-Beta a la suspensión. Después de reducir el tamaño de partícula a 90 % menos de 9 um por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, la suspensión se recubrió sobre un sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición también conocidos en la técnica. El monolito recubierto se secó y después se calcinó a 550 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación fue de aproximadamente 97,64 g/l (1,6 g/pulgada³) con material OSC que comprende aproximadamente 45,77 g/l (0,75 g/pulgada³), alúmina que comprende 15,26 g/l (0,25 g/pulgada³), y zeolita beta que comprende 15,26 g/l (0,25 g/pulgada³). Se aplicó una segunda capa de manera similar sobre la primera capa, y el monolito recubierto dos veces se secó y se calcinó nuevamente a 550 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento para la segunda capa después de la calcinación fue de aproximadamente 97,64 g/l (1,6 g/pulgada³) con material OSC que comprende aproximadamente 45,77 g/l (0,75 g/pulgada³), alúmina que comprende 15,26 g/l (0,25 g/pulgada³), y zeolita beta que comprende 15,26 g/l (0,25 g/pulgada³).

50 Ejemplo comparativo 9 Compuesto catalizador recubierto uniforme con zeolita, pero sin OSC)

55 Se preparó una composición catalizadora de Pt/Pd recubierta con una mezcla uniforme de Pt y Pd sobre alúmina y zeolita beta mediante el recubrimiento de una suspensión acuosa que contiene Pt y Pd sobre un sustrato monolítico de panel de cordierita de 3,81 cm (1,5") de diámetro por 5,08 cm (2") de largo (62 celdas por cm cuadrado con grosor de pared de 0,10 mm - 400 cpsi con grosor de pared de 4 mil). La carga total de metales preciosos fue de 3,88 g/l (110 g/pie³), y la relación Pt/Pd fue de 2:1. La suspensión acuosa que contiene Pt y Pd se preparó de la siguiente manera:

60 Una alúmina dopada con sílice de área superficial alta que comprende 1,5 % de sílice y que tiene un área superficial BET de aproximadamente 110 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,35 cc/g, y un tamaño de poro promedio de aproximadamente 50 Å se impregnó con una sal de Pt soluble en agua al 70 % de humedad incipiente mediante el uso de técnicas estándar de humedad incipiente. Este polvo se impregnó adicionalmente al 100 % de humedad incipiente con una sal de Pd soluble en agua. El polvo impregnado de Pt y Pd se colocó posteriormente en agua DI, y el pH de la suspensión acuosa resultante se redujo a 4 mediante la adición de un ácido orgánico. Después
65 de reducir el tamaño de partícula a 90 % menos de 10 um por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, se añadió polvo de zeolita H-Beta a la suspensión. Después de reducir aún más el tamaño de partícula a 90 %

menos de 8 μm por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, la suspensión se recubrió sobre un sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición también conocidos en la técnica. El monolito recubierto se secó y después se calcinó a 550 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación fue de aproximadamente 97,64 g/l (1,6 g/pulgada³) con zeolita beta que comprende aproximadamente 6,10 g/l (0,1 g/pulgada³). Se aplicó una segunda capa de manera similar sobre la primera capa, y el monolito recubierto dos veces se secó y se calcinó nuevamente a 550 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento para la segunda capa después de la calcinación fue de aproximadamente 97,64 g/l (1,6 g/pulgada³) con zeolita beta que comprende aproximadamente 6,10 g/l (0,1 g/pulgada³).

10 Ejemplo comparativo 10 Compuesto catalizador en capas sin OSC y con zeolita separada de Pd)

Se preparó una composición catalizadora de Pt/Pd recubierta con dos capas mediante el recubrimiento de suspensiones acuosas que contienen Pt y Pd sobre un sustrato de monolito de panal de cordierita de 3,81 cm (1,5") de diámetro por 5,08 cm (2") de largo (62 celdas por cm cuadrado con grosor de pared de 0,10 mm - 400 cpsi con grosor de pared de 4 mil). La capa inferior comprendía Pt y Pd sobre alúmina y la capa superior comprendía Pt sobre zeolita SAL-Beta. La carga total de metales preciosos fue de 4,24 g/l (120 g/pie³), y la relación Pt/Pd fue de 2:1. La carga de Pt de la capa superior fue de 0,28 g/l (8 g/ft³). Las dos capas se prepararon de la siguiente manera:

20 Capa inferior

Se colocó una alúmina gamma de área superficial alta que tenía un área superficial BET de aproximadamente 150 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 0,85 cc/g, y un tamaño de poro promedio de aproximadamente 100 Å en agua DI y el pH de la suspensión acuosa resultante se redujo a 4,3 mediante la adición de un ácido inorgánico. Después de reducir el tamaño de partícula a 90 % menos de 21 μm por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica, una solución de sal de Pt soluble en agua y una solución de sal de Pd soluble en agua se adicionaron secuencialmente a la suspensión con mezcla. El aglutinante de sol de alúmina también se adicionó a una carga seca equivalente del 4 % al soporte de alúmina. Posteriormente, la suspensión se recubrió sobre el sustrato de cordierita mediante el uso de métodos de deposición conocidos en la técnica, y el monolito recubierto se calcinó luego a 550 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación fue de aproximadamente 73,23 g/l (1,2 g/pulgada³).

Capa superior

La zeolita beta lixiviada con ácido sulfúrico (SAL) se colocó en agua DI, y el tamaño de partícula de la suspensión resultante se redujo a 90 % menos de 23 μm por molienda mediante el uso de métodos conocidos en la técnica. Después, se añadió una solución de sal de Pt soluble en agua a la suspensión con mezcla. El aglutinante de sol de alúmina también se añadió a una carga seca equivalente del 10 % al soporte de zeolita. Posteriormente, la suspensión se recubrió sobre la capa inferior del sustrato de cordierita previamente recubierto mediante el uso de métodos de deposición conocidos en la técnica, y el monolito recubierto se calcinó después a 550 °C durante 1 hora. La carga total de la capa de recubrimiento después de la calcinación fue de aproximadamente 27,46 g/l (0,45 g/pulgada³).

Ejemplo 11 Prueba de apagado de CO del reactor de laboratorio

Las composiciones monolíticas catalizadoras Pt/Pd recubiertas preparadas en los Ejemplos 1 a 10 se evaluaron de la siguiente manera. Primero, los monolitos recubiertos se envejecieron en un reactor de laboratorio a aproximadamente 750 °C durante 5 horas en un flujo de aire que comprende 10 % de vapor. Después del envejecimiento, los monolitos recubiertos se evaluaron para determinar el apagado del monóxido de carbono (CO) mediante el uso de un sistema de reactor de laboratorio. El protocolo de prueba de apagado incluyó dos composiciones de gas distintas que diferían en la cantidad total de CO e hidrocarburos. La primera composición que simula el escape estándar del motor diésel comprendía 1500-1700 ppm de CO, 500 ppm de hidrocarburos totales sobre una base C1 (20 % de metano, 30 % de propileno, 36 % de decano, y 14 % de tolueno), 10 % de O₂, 50 ppm de NO, 3,5 - 4,0 % de CO₂ y 5 % de H₂O. La segunda composición que simula el escape del motor diésel de combustión avanzada comprende 5000 ppm de CO, 2000 ppm de hidrocarburos totales en una base C1 (20 % de metano, 30 % de propileno, 36 % de decano y 14 % de tolueno), 10 % de O₂, 50 ppm de NO, 3,5 - 4,0 % de CO₂, y 5 % de H₂O. Las muestras de prueba se equilibraron durante 5 minutos bajo el gas fluyente a 100 °C antes de aumentar a 500 °C a un índice de aumento de 20 °C/min. La velocidad total del flujo de gas en el espacio fue de 55 000 h⁻¹. Se midieron las conversiones de HC/CO mientras se elevaba la temperatura. La concentración de CO se midió mediante el uso de un analizador de CO u opcionalmente un analizador infrarrojo por transformación de Fourier (FTIR). Los hidrocarburos totales (THC) se midieron mediante el uso de un FID u opcionalmente un analizador infrarrojo de transformación de Fourier (FTIR). Las temperaturas a las que se produjo una conversión del 50 % de CO mediante el uso de las dos composiciones diferentes de gas de alimentación de reactivo se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1:

5	Formulación	Carga PGM g/l (g/ft ³)	Relación Pt/Pd	Temperatura CO LO (°C) después de envejecimiento de vapor a 800 °C (5h, 10 % de vapor)	
				1500-1700 ppm de CO y 500 ppm de HC	5000 ppm de CO y 2000 ppm de HC
	Ejemplo # 1 (en capas)	3,88 (110)	2:1	132	160
	Ejemplo # 2 (en capas inversas)	3,88 (110)	2:1	138	162
10	Ejemplo # 3 (por zonas)	3,88 (110)	2:1	131	137
	Ejemplo # 4 (por zona inversa)	3,88 (110)	2:1	138	157
	Ejemplo # 5 (por zona con solapamiento)	3,42 (97)	2:1	143	162
15	Ejemplo # 6 (zonas superpuestas inversas)	3,42 (97)	2:1	149	176
	Ejemplo # 7 (Pd/OSC y Pt/alúmina uniformes sin zeolita)	3,88 (110)	2:1	167	184
	Ejemplo # 8 (uniforme con zeolita)	3,88 (110)	2:1	177	203
20	Ejemplo # 9 (uniforme con zeolita pero sin OSC)	3,88 (110)	2:1	173	195
	Ejemplo # 10 (en capas con zeolita pero sin OSC)	4,24 (120)	2:1	174	203

25 Los resultados de la prueba de apagado demuestran claramente el beneficio de las composiciones catalizadoras en los Ejemplos 1 - 7 que comprenden Pd y OSC que se separa adicionalmente de la zeolita.

Ejemplo 12 - Prueba de motor de Euro 6 Concept con bajo NO_x

30 Las muestras se evaluaron en un motor Euro 6 concept de bajo NO_x con un motor de CO de aproximadamente 4 g/km y un motor de hidrocarburos de aproximadamente 0,8 g/km. El catalizador del Ejemplo 5 se comparó con un catalizador de Referencia que tiene la misma composición que la del Ejemplo 10, pero con el platino y el paladio impregnados sobre el soporte. El catalizador del Ejemplo 5 mostró una conversión de CO e hidrocarburos de aproximadamente el 85 %, mientras que la muestra de Referencia exhibió una conversión de aproximadamente el 78 % tanto para CO como para hidrocarburos.

35 La referencia a lo largo de esta descripción a "una modalidad", "ciertas modalidades", "una o más modalidades" o "modalidad" significa que un rasgo, estructura, material, o característica particular descrita en relación con la modalidad se incluye en al menos una modalidad de la invención. Por lo tanto, la aparición de las frases como "en una o más modalidades", "en ciertas modalidades" o "en una modalidad" en varios lugares a lo largo de esta descripción no se refieren necesariamente a la misma modalidad de la invención. Además, los rasgos, estructuras, materiales, o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más modalidades.

40

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto catalizador de oxidación para reducir las emisiones de gases de escape de un motor que comprende:
- 5 un sustrato portador (2, 22) que tiene una longitud, un extremo de entrada (6, 25) y un extremo de salida (8, 27), un material catalítico catalizador de oxidación diésel en el portador, el material catalítico catalizador de oxidación diésel incluye una primera capa de recubrimiento (14, 24) y una segunda capa de recubrimiento (16, 26),
- 10 la primera capa de recubrimiento (14, 24) comprende un componente de paladio (Pd) y un primer soporte de óxido metálico refractario que incluye cerio, la primera capa de recubrimiento está sustancialmente libre de un tamiz molecular y platino; y
- 15 la segunda capa de recubrimiento (16, 26) comprende un segundo soporte de óxido refractario, un componente de platino y un tamiz molecular, la segunda capa de recubrimiento está sustancialmente libre de paladio, en donde la primera capa de recubrimiento (14, 24) está aguas arriba de y adyacente a la segunda capa de recubrimiento (16, 26) a lo largo de la longitud del sustrato portador (2, 22).
2. El compuesto catalizador de oxidación de la reivindicación 1, en donde el primer soporte de óxido metálico refractario comprende además uno o más de alúmina, sílice, zirconia, titania y combinaciones de estos y el segundo soporte de óxido refractario comprende uno o más de alúmina, sílice, zirconia, titania y combinaciones de estos.
- 20 3. El compuesto catalizador de oxidación de la reivindicación 1, en donde el tamiz molecular comprende una zeolita.
- 25 4. El compuesto catalizador de oxidación de la reivindicación 1, que comprende además una capa base que no contiene sustancialmente ningún componente del grupo de metales preciosos.
- 30 5. El compuesto catalizador de oxidación de la reivindicación 1, en donde el platino y el paladio están presentes en una relación de platino a paladio de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1.
- 35 6. El compuesto catalizador de oxidación de la reivindicación 1, en donde el primer soporte comprende ceria y el tamiz molecular comprende una zeolita seleccionada de zeolita beta, ZSM-5, zeolita-Y o combinaciones de estas.
- 40 7. El compuesto catalizador de oxidación de las reivindicaciones 1-6, en donde la carga total de platino y paladio está en el intervalo de aproximadamente 1,05 g/l (30 g/pie³) y 7,35 g/l (210 g/pie³).
- 45 8. Un método para tratar una corriente de gas de escape diésel o una corriente de gas de escape diésel de combustión avanzada que comprende poner en contacto la corriente de gas de escape con una composición catalizadora de oxidación diésel de cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
9. El método de la reivindicación 8, que comprende además dirigir la corriente de gas de escape diésel a un filtro de hollín ubicado aguas abajo del compuesto catalizador de oxidación diésel.
- 50 10. El método de la reivindicación 9, que comprende además dirigir el gas de escape diésel a un artículo catalítico de reducciones catalíticas selectivas (SCR) ubicado aguas abajo del filtro de hollín catalizado (CSF).
- 55 11. Un sistema de tratamiento de gases de escape del motor diésel que comprende:
- un catalizador compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-7; y
- uno o más de un filtro de hollín, un filtro de hollín catalizado, un artículo catalítico de reducción catalítica selectiva (SCR) y un artículo catalítico de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR).

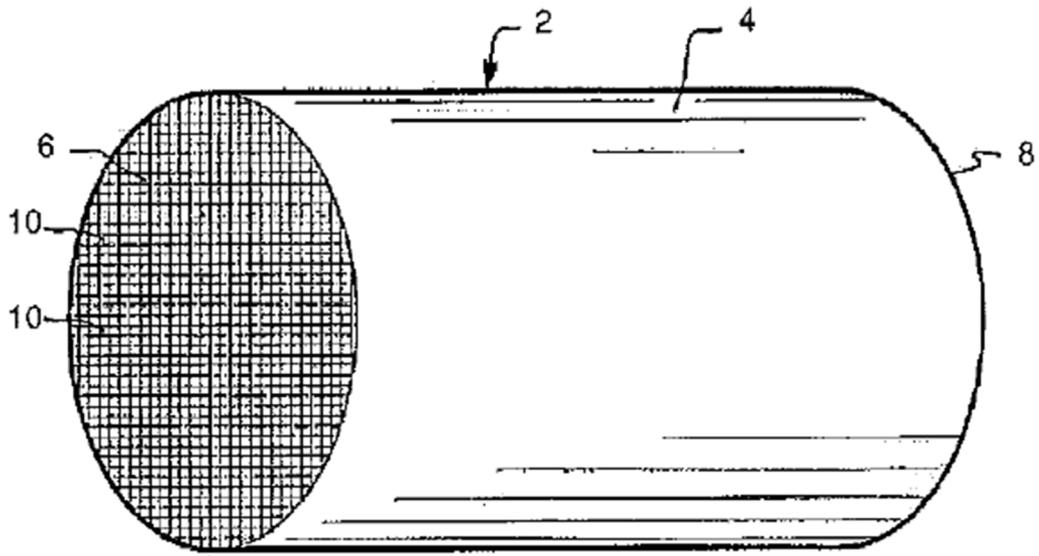


Figura 1

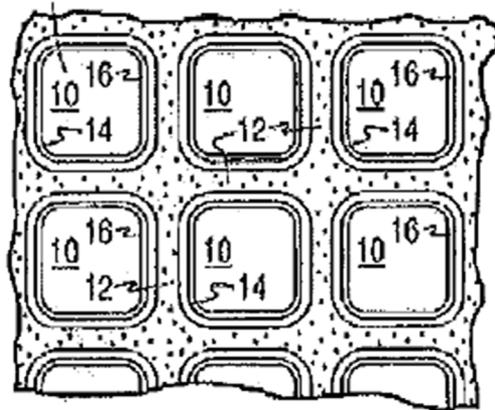


Figura 2

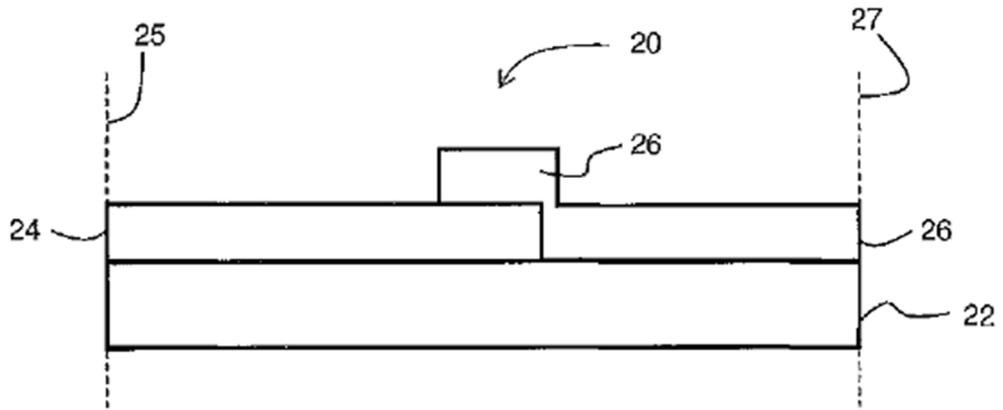


Figura 3A

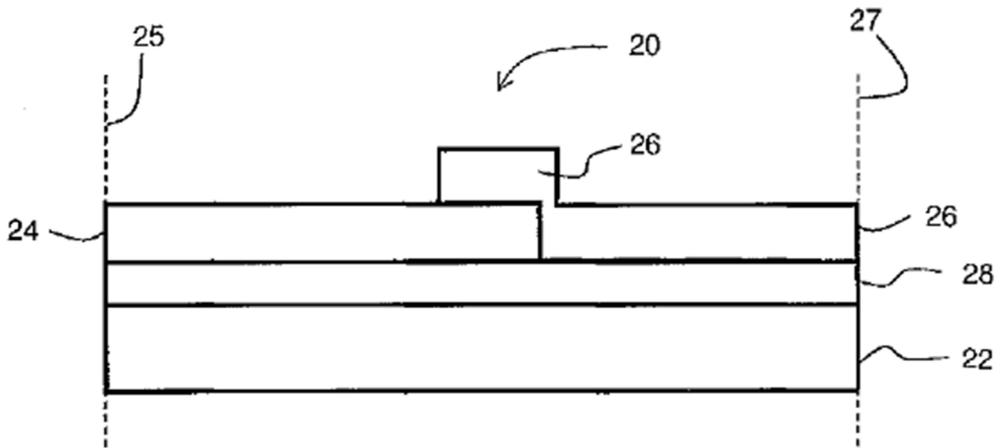


Figura 3B

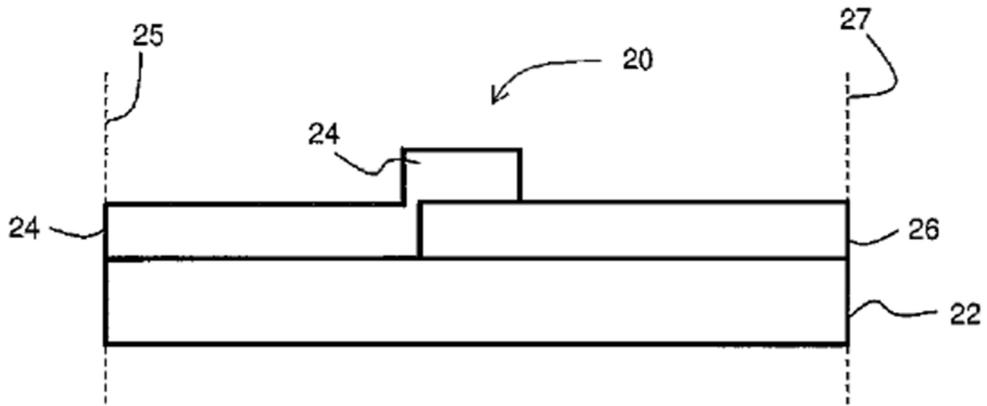


Figura 3C

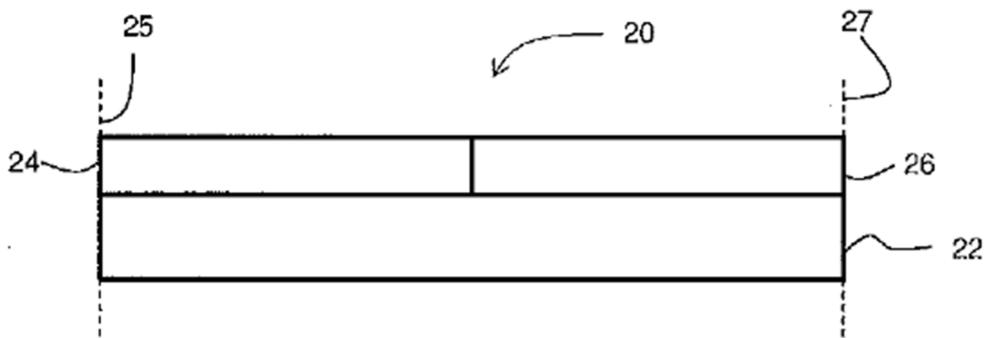


Figura 3D

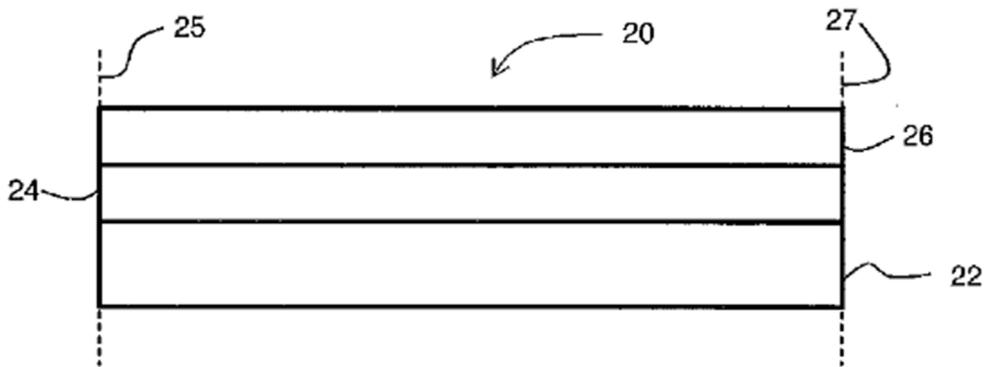


Figura 3E

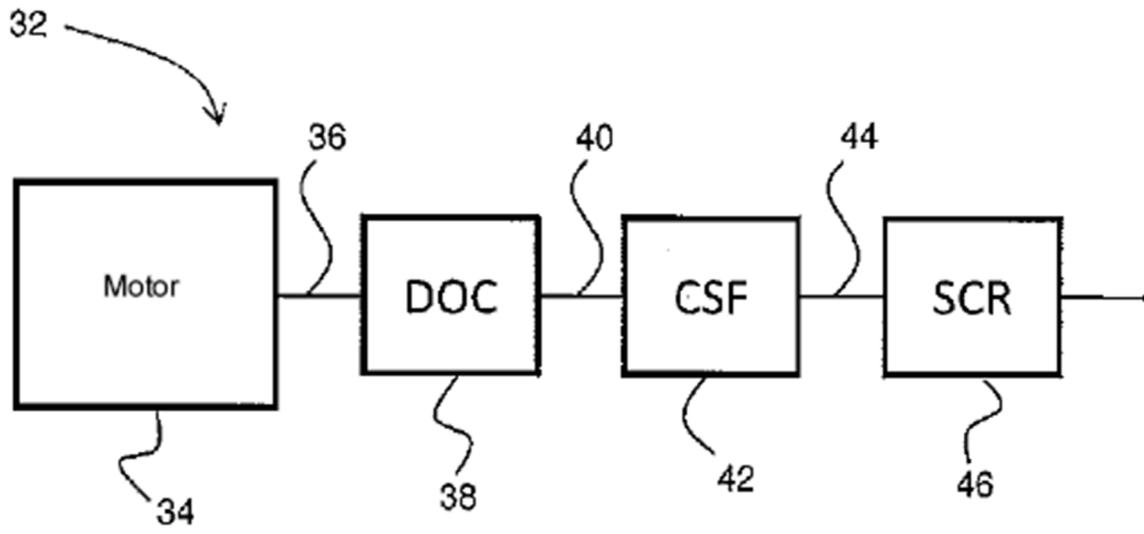


Figura 4