

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 995**

51 Int. Cl.:

B01D 46/00 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)
F01N 13/00 (2010.01)
B01J 23/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2011** **PCT/IB2011/050732**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011** **WO11104666**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2011** **E 11746943 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018** **EP 2539040**

54 Título: **Filtro de hollín catalizado mejorado**

30 Prioridad:

23.02.2010 US 306960 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2018

73 Titular/es:

BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
BASF CORPORATION (50.0%)

72 Inventor/es:

PUNKE, ALFRED HELMUT;
GRUBERT, GERD;
LI, YUEJIN;
WOLFF, RUEDIGER;
ROTH, STANLEY;
MÜLLER-STACH, TORSTEN;
VOSS, KENNETH;
SIANI, ATTILIO y
NEUBAUER, TORSTEN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 688 995 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

Filtro de hollín catalizado mejorado

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un filtro de hollín catalizado, en particular para el tratamiento de gases de escape de motores Diesel, con un diseño con zonas que asegura la filtración de partículas de hollín, ayuda a la oxidación del monóxido de carbono y produce bajas emisiones de NO₂ durante las operaciones normales del motor y los eventos de regeneración activa.

Antecedentes

- 10 El gas de escape del motor diesel es una mezcla heterogénea que contiene no solo emisiones gaseosas tal como monóxido de carbono ("CO"), hidrocarburos no quemados ("HC") y óxidos de nitrógeno ("NOx"), sino también materiales de fase condensada, es decir, líquidos y sólidos, que constituyen los llamados particulados o material particulado. Los sistemas de tratamiento de emisiones para motores diésel deben tratar a todos los componentes de los gases de escape para cumplir con los estándares de emisión establecidos por las diversas agencias reguladoras en todo el mundo

- 15 Las emisiones totales de materia particulada de los gases de escape de diesel contienen tres componentes principales. Un componente es la fracción carbonosa sólida, seca o fracción de hollín. Esta fracción carbonosa seca contribuye a las emisiones de hollín visibles comúnmente asociadas con los gases de escape del diesel. Un segundo componente de la materia particulada es la fracción orgánica soluble ("SOF"). SOF puede existir en los gases de escape de diesel como un vapor o como un aerosol (finas gotas de condensado líquido) dependiendo de la temperatura de los gases de escape del diesel. Generalmente está presente como líquidos condensados a la temperatura de recolección de partículas estándar de 52 °C en el gas de escape diluido, tal como se describe en una prueba de medición estándar, tal como el Procedimiento de prueba federal transitorio para trabajo pesado de los EE.UU. Estos líquidos surgen de dos fuentes: (1) aceite lubricante barrido de las paredes del cilindro del motor cada vez que los pistones suben y bajan; y (2) combustible diesel no quemado o parcialmente quemado. El tercer componente de la materia particulada es la llamada fracción de sulfato, que se forma a partir de pequeñas cantidades de componentes de azufre presentes en el combustible diesel.

- 20 Las composiciones de catalizador y los sustratos sobre los que están dispuestas las composiciones se proporcionan típicamente en sistemas de escape de motores diesel para convertir algunos o todos estos componentes de gases de escape en componentes inocuos. Por ejemplo, los catalizadores de oxidación que contienen metales del grupo del platino, metales básicos y combinaciones de los mismos, facilitan el tratamiento de los gases de escape del motor diesel promoviendo la conversión de contaminantes gaseosos de hidrocarburos no quemados (HC) y monóxido de carbono (CO), y una cierta proporción de la materia particulada a través de la oxidación de estos contaminantes en dióxido de carbono y agua. Dichos catalizadores se han dispuesto generalmente en diversos sustratos (por ejemplo, flujo aplanado a través de sustratos monolíticos), que se colocan en los escapes de motores diesel para tratar los gases de escape antes de que salgan a la atmósfera. Ciertos catalizadores de oxidación también promueven la oxidación de NO a NO₂.

- 25 Además del uso de catalizadores de oxidación, se utilizan filtros de partículas de diésel para lograr una alta reducción de materia particulada en los sistemas de tratamiento de emisiones de diesel. Las estructuras filtrantes conocidas que eliminan la materia particulada del gas de escape del diesel incluyen filtros de flujo de pared aplanada, filtros de fibra empacados o enrollados, espumas de celda abierta, filtros de metal sinterizado, etc. Sin embargo, los filtros de flujo de pared de cerámica descritos a continuación reciben la mayor atención. Estos filtros son capaces de eliminar más del 90% del material particulado del gas de escape de diesel. Los sustratos de filtro de flujo de pared de cerámica típicos están compuestos de materiales refractarios tal como cordierita o carburo de silicio. Los sustratos de flujo de pared son particularmente útiles para filtrar materia particulada de gases de escape de motor diesel. Una construcción común es una estructura aplanada de múltiples pasajes que tiene los extremos de pasajes alternativos en los lados de entrada y salida de la estructura aplanada taponada. Esta construcción da como resultado un patrón tipo tablero de ajedrez en cada extremo. Los pasajes conectados en el extremo axial de entrada están abiertos en el extremo axial de salida. Esto permite que los gases de escape con la materia particulada arrastrada entren en los pasajes de entrada abiertos, fluyan a través de las paredes internas porosas y salgan a través de los canales que tienen extremos axiales de salida abiertos. La materia particulada se filtra de ese modo sobre las paredes internas del sustrato. La presión del gas impulsa el gas de escape a través de las paredes estructurales porosas a los canales cerrados en el extremo axial corriente arriba y se abre en el extremo axial corriente abajo. Las partículas acumuladas aumentarán la contrapresión del filtro en el motor. Por lo tanto, la acumulación de partículas tiene que quemarse periódicamente y de forma continua fuera del filtro para mantener una contrapresión aceptable.

Las composiciones de catalizador depositadas a lo largo de las paredes internas del sustrato de flujo ayudan a la regeneración de los sustratos del filtro promoviendo la combustión de la materia particulada acumulada. La combustión de la materia particulada acumulada restablece las contrapresiones aceptables dentro del sistema de

escape. Estos procesos pueden ser procesos de regeneración pasivos o activos. Ambos procesos utilizan un oxidante tal como O_2 o NO_2 para quemar la materia particulada.

Los procesos de regeneración pasiva combustionan la materia particulada a temperaturas dentro del intervalo de operación normal del sistema de escape de diesel. Preferentemente, el oxidante utilizado en el proceso de regeneración es NO_2 ya que la fracción de hollín se quema a temperaturas mucho más bajas que las necesarias cuando el O_2 sirve como oxidante. Si bien el O_2 está fácilmente disponible en la atmósfera, el NO_2 puede generarse activamente a través del uso de un catalizador de oxidación corriente arriba que oxida el NO en la corriente de escape.

A pesar de la presencia de las composiciones de catalizador y las disposiciones para usar NO_2 como oxidante, generalmente se necesitan procesos de regeneración activa para eliminar la materia particulada acumulada y restablecer las contrapresiones aceptables dentro del filtro. La fracción de hollín de la materia particulada generalmente requiere temperaturas en exceso de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para quemar en condiciones ricas en oxígeno (empobrecido), que son temperaturas más altas que las típicamente presentes en el gas de escape de diesel. Los procesos de regeneración activa normalmente se inician alterando la gestión del motor para elevar las temperaturas en frente del filtro hasta $570\text{-}630\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Durante la regeneración pasiva en estado actual del filtro de hollín catalizado de la técnica, el NO_2 consumido durante la oxidación del hollín puede ser producido nuevamente por la oxidación asistida por catalizador de NO a lo largo del canal del filtro de hollín catalizado. Con el fin de proporcionar suficiente NO_2 para oxidar el hollín y evitar las frecuentes generaciones de hollín activo, se han aplicado recubrimientos delgados ricos en Pt en el material de filtro de hollín. Sin embargo, tales recubrimientos delgados ricos en Pt suscitan preocupación debido al riesgo de producir una alta cantidad de NO_2 que saldría del filtro de hollín catalizado sin ser usado para la oxidación del hollín. El NO_2 que sale del filtro de hollín catalizado puede emitirse en la atmósfera solo si su concentración cumple los requisitos de los límites de regulación del aire; de lo contrario, su concentración debe reducirse o el NO_2 debe ser convertido por medio de otros catalizadores corriente abajo tal como trampas de NO_x y/o catalizadores capaces de reducir selectivamente NO_x en presencia de urea, amoníaco o hidrocarburos. La necesidad de reducir la emisión de NO_2 no solo se limita a la operación normal de un motor diesel sino también durante las llamadas regeneraciones activas. De hecho, durante la oxidación a alta temperatura del hollín por el oxígeno, el NO_2 producido en el recubrimiento delgado rico en Pt no se puede consumir completamente por reacción con hollín.

El documento EP-A-1 541 219 da a conocer un filtro de hollín catalizado que eliminaría simultáneamente el hollín y NO_x que se consigue con una combinación de catalizadores de almacenamiento de NO_x en el filtro de hollín. Sin embargo, esta solución tiene inconvenientes porque requiere adicionalmente el uso de otro metal precioso, por ejemplo Ag y/o óxidos de metales básicos para el almacenamiento y la conversión y/o liberación de NO_x o para limitar la conversión de NO_2 que no solo aumentan la complejidad e incrementan los costos, sino que también conducen a un sistema más sensible al azufre. De hecho, el azufre presente en el combustible diésel disponible comercialmente podría envenenar la actividad de Ag, forzando así al sistema a regenerarse más frecuentemente y, por lo tanto, a tener una mayor desventaja de combustible.

Los documentos EP 1 837 076 A1 y JSAE 20077233 revelan una formulación de filtro de hollín catalizado que suprime la formación de NO_2 durante la regeneración activa del filtro, así como durante el funcionamiento normal del motor diesel. Tal supresión se logra mediante el uso de óxidos de metales base mezclados, por ejemplo óxidos de Cu, La-Cu, Co y Fe comprendidos en un recubrimiento delgado que contiene PGM. También en este caso, las desventajas provienen del uso de tales óxidos de metales base que hacen que el sistema sea más sensible al azufre o menos capaz de oxidar completamente CO y HC.

El documento EP 1 657 410 A2, US 2008/0141661 A1, US 2006/0057046 A1 y DE 10 2004 040 549 A1 todos divulgan filtros de hollín catalizado recubiertos por zonas. Los procedimientos alternativos para eliminar el hollín y el NO_x durante la operación del motor se basan en el uso de los llamados catalizadores SCR (reducción catalítica selectiva), que podrían estar separados del filtro de hollín o estar integrados en él. En ambos casos, estos procedimientos no proporcionan soluciones y solución óptima que podría aplicarse ampliamente. De hecho, al separar los catalizadores SCR y los filtros de hollín catalizado podría ser ventajoso abordar específicamente las reducciones de los componentes discretos en el sistema de escape, el costo incrementado, la necesidad de reductor y el volumen incrementado de dicho sistema limita su aplicabilidad. Por otro lado, cuando el catalizador SCR se implementa en el filtro de hollín catalizado, aunque el volumen del sistema se reduce, existe un mayor riesgo de tener una contrapresión inaceptablemente alta en la línea de escape, así como la necesidad de un reductor que debe ser inyectado en el sistema.

Por lo tanto, era objeto de la presente invención proporcionar un filtro de hollín catalizado mejorado que garantiza la oxidación del hollín a través de NO_2 durante el funcionamiento normal del motor diesel y también suprime la reacción de formación de NO_2 durante la regeneración activa. Además, fue un objeto de la presente invención proporcionar un filtro de hollín catalizado que asegure que la concentración de NO_2 no convertido que sale del filtro de hollín catalizado sea lo más baja posible para cumplir los límites de regulación de aire, preferiblemente sin la necesidad de un sistema adicional de reducción de NO_x . Por lo tanto, el filtro de hollín catalizado debería proporcionar una reducción de NO_2 económicamente más favorable. Además, fue un objeto de la presente invención proporcionar un

filtro de hollín catalizado que, además de controlar la reacción de formación de NO_2 , respalda continuamente la oxidación y reducción de CO y HC no quemado, y así permite una ruptura mínima de HC y CO - y mantiene sus capacidades de filtración de hollín. Finalmente, fue un objeto de la presente invención proporcionar un filtro de hollín catalizado que, debido a la rareza y en consecuencia los costos de los componentes de metales preciosos generalmente utilizados para la preparación de filtros de hollín catalizado, contiene una cantidad reducida de platino en la composición del catalizador permitiendo reducir los costos para el filtro de hollín catalizado sin reducir la eficacia del filtro.

Sumario

- Se proporciona un filtro de hollín catalizado, que comprende un sustrato de flujo de pared que comprende un extremo de entrada, un extremo de salida, una longitud axial de sustrato que se extiende entre el extremo de entrada y el extremo de salida, y una pluralidad de pasajes definidos por paredes internas del sustrato del filtro de flujo de pared; en que la pluralidad de pasajes comprende pasajes de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y pasajes de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto;
- en el que las paredes internas de los pasajes de entrada comprenden un recubrimiento de entrada que se extiende desde el extremo de entrada hasta un extremo de recubrimiento de entrada, definiendo así una longitud de recubrimiento de entrada, en el que la longitud del recubrimiento de entrada es $x\%$ de la longitud axial del sustrato, con $0 < x \leq 80$;
- en el que las paredes internas de los pasajes de salida comprenden un recubrimiento de salida que se extiende desde el extremo de salida hasta un extremo del recubrimiento de salida, definiendo así una longitud de recubrimiento de salida, en el que la longitud del recubrimiento de salida es $100-x\%$ de la longitud axial del sustrato; en el que la longitud del recubrimiento de entrada define una zona anterior al filtro de hollín catalizado y la longitud del recubrimiento de salida define una zona posterior al filtro de hollín catalizado; en el que el recubrimiento de entrada comprende un catalizador de oxidación que comprende platino (Pt) y opcionalmente paladio (Pd);
- en el que el recubrimiento de salida comprende un catalizador de oxidación que comprende Pd y opcionalmente Pt, en el que la concentración de Pt en el recubrimiento de salida es menor que la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada y en el que la relación en peso de Pt : Pd en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 0:1 a menos de 2:1;
- en el que el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida están presentes en el sustrato de flujo de pared en una relación de carga de recubrimiento en el intervalo de 0,5 a 1,5, calculada como relación de la carga del recubrimiento de entrada (en g/l (g/pulgada³) : carga del recubrimiento de salida (en g/l (g/pulgada³)).
- Se proporciona además un procedimiento de fabricación de dicho filtro de hollín catalizado, que comprende
- (i) proporcionar un sustrato de flujo de pared, que preferentemente tiene una porosidad en el intervalo de 38 a 75, determinada de acuerdo una medición de porosidad de mercurio según DIN 66133, en el que el sustrato de flujo de pared es preferentemente un sustrato de cordierita o un sustrato de carburo de silicio, comprendiendo dicho sustrato de flujo de pared un extremo de entrada, y un extremo de salida, una longitud axial del sustrato que se extiende entre el extremo de entrada y el extremo de salida, y una pluralidad de pasajes definidos por las paredes internas del sustrato de flujo de pared;
- en que la pluralidad de pasajes comprende pasajes de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y pasajes de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto;
- (ii) aplicar un recubrimiento de entrada a las paredes internas de los pasajes de entrada de manera tal que el recubrimiento de entrada se extiende desde el extremo de entrada hasta un extremo de recubrimiento de entrada por lo que se define una longitud de recubrimiento de entrada, en el que la longitud del recubrimiento de entrada es $x\%$ de la longitud axial del sustrato con $0 < x \leq 80$, ajustando así la carga del recubrimiento de entrada hasta un valor predeterminado que está preferentemente en el intervalo de 3 a 61 g/l (0,05 a 1 g/pulgada³), comprendiendo dicho recubrimiento de entrada un catalizador de oxidación que comprende platino (Pt) y opcionalmente paladio (Pd);
- (iii) antes del punto (ii) o simultáneamente con el punto (ii) o después del punto (ii), aplicar un recubrimiento de salida a las paredes internas de los pasajes de salida de manera tal que el recubrimiento de salida se extiende desde el extremo de salida hasta un extremo del recubrimiento de salida por lo que se define una longitud de recubrimiento de salida, en el que la longitud del recubrimiento de salida es $100-x\%$ de la longitud axial del sustrato, ajustando así la carga del recubrimiento de salida hasta un valor predeterminado que está preferentemente en el intervalo de 3 a 61 g/l (0,05 a 1 g/pulgada³) de manera tal que el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida están presentes en el sustrato de flujo de pared en una relación de carga de recubrimiento en el intervalo de 0,5:1 a 1,5:1, calculada como relación de la carga del recubrimiento de entrada (en g/l (g/pulgada³) : carga del recubrimiento de salida (en g/l (g/pulgada³)),

dicho recubrimiento de salida que comprende un catalizador de oxidación que comprende Pd y opcionalmente Pt, en el que la concentración de Pt en el recubrimiento de salida es menor que la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada y en el que la relación en peso de Pt : Pd en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 0:1 a menos de 2:1.

- 5 Se proporciona además un sistema para tratar una corriente de escape de un motor diesel, donde el sistema comprende un conducto de escape en comunicación de fluido con el motor diesel a través de un colector de gases de escape;

un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba; y uno o más de los siguientes en comunicación de fluido con el filtro de hidrógeno catalizado: un catalizador de oxidación de diesel (DOC), un artículo de reducción catalítica selectiva (SCR), un artículo catalítico de almacenamiento y reducción de NOx (NSR).

10 También se proporciona un procedimiento de tratamiento de una corriente de escape de motor diesel, donde la corriente de escape contiene partículas de hollín, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto la corriente de escape con un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, preferiblemente después de haber dirigido la corriente de escape a través de un catalizador de oxidación de diésel (DOC), donde dicho DOC preferentemente comprende un flujo a través del sustrato o un sustrato de flujo de pared.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra las relaciones de NO₂/NOx obtenidas del tratamiento de gases de escape de diesel utilizando los filtros de hollín catalizado de acuerdo con las muestras (A), (B), (C) y (D) de los ejemplos de la invención (filtros del ejemplo 1).

20 La Fig. 2 muestra bocetos esquemáticos de las muestras de filtro de hollín catalizado (A), (B), (C) y (D) según la preparación de acuerdo con Ejemplos 1.1 a 1.4 que ilustran las relaciones de Pt: Pd de la zona de entrada y salida y la longitud de la zona de entrada y la zona de salida.

La Fig. 3 muestra la penetración de HC y CO según lo obtenido al tratar gas de escape de diesel utilizando los filtros de hollín catalizado de acuerdo con las Muestras (1), (2), (3) de los ejemplos inventivos (catalizadores del ejemplo 4).

25 La Figura 4 muestra las relaciones de NO₂/NOx obtenidas del tratamiento de gases de escape de diesel utilizando los filtros de hollín catalizado de acuerdo con las muestras (1), (2), (3) de los ejemplos (catalizadores del ejemplo 4).

Descripción detallada

La presente invención se refiere a un filtro de hollín catalizado, que comprende

30 un sustrato de flujo de pared que comprende un extremo de entrada, un extremo de salida, una longitud axial del sustrato que se extiende entre el extremo de entrada y el extremo de salida, y una pluralidad de pasajes definidos por las paredes internas del sustrato de filtro de flujo de pared; en que la pluralidad de pasajes comprende pasajes de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y pasajes de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto;

35 en el que las paredes internas de los pasajes de entrada comprenden un recubrimiento de entrada que se extiende desde el extremo de entrada hasta un extremo de recubrimiento de entrada, definiendo así una longitud de recubrimiento de entrada, en el que la longitud del recubrimiento de entrada es x % de la longitud axial del sustrato, con $0 < x \leq 80$; en el que las paredes internas de los pasajes de salida comprenden un recubrimiento de salida que se extiende desde el extremo de salida hasta un extremo del recubrimiento de salida, definiendo así una longitud de recubrimiento de salida, en el que la longitud del recubrimiento de salida es 100-x % de la longitud axial del sustrato; en el que la longitud del recubrimiento de entrada define una zona anterior al filtro de hollín catalizado y la longitud del recubrimiento de salida define una zona posterior al filtro de hollín catalizado;

40 en el que el recubrimiento de entrada comprende un catalizador de oxidación que comprende platino (Pt) y opcionalmente paladio (Pd); en el que el recubrimiento de salida comprende un catalizador de oxidación que comprende Pd y opcionalmente Pt, en el que la concentración de Pt en el recubrimiento de salida es menor que la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada y en el que la relación en peso de Pt : Pd en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 0:1 a menos de 2:1;

45 en el que el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida están presentes en el sustrato de flujo de pared en una relación de carga de recubrimiento en el intervalo de 0,5 a 1,5, calculada como relación de la carga del recubrimiento de entrada (en g/l (g/pulgada³)) : carga del recubrimiento de salida (en g/l (g/pulgada³)).

50 En general, no existen restricciones específicas en lo que respecta a la longitud del recubrimiento de entrada y la longitud del recubrimiento de salida del filtro de hollín catalizado inventivo siempre que estén en los intervalos definidos más arriba. Preferentemente, la longitud del recubrimiento de entrada es de 20 a 80 %, más preferentemente de 20 a 70 %, y más preferentemente de 20 a 60 %, más preferentemente de 20 a 50 % de la

longitud axial del sustrato. En consecuencia, la longitud del recubrimiento de salida es preferentemente de 20 a 80 %, más preferentemente de 30 a 80 %, más preferentemente de 40 a 80 %, más preferentemente de 50 a 80 % de la longitud axial del sustrato. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al filtro de hollín catalizado definido más arriba, en el que x está en el intervalo de 20 a 80, en particular de 20 a 50. Los valores preferidos de x están, por ejemplo, en el intervalo de 20-30 o de 25-35 o de 30-40 o de 35-45 o de 40-50.

De acuerdo con la presente invención, la longitud del recubrimiento de entrada es x % de la longitud axial del sustrato con $0 < x \leq 80$, y la primera longitud de recubrimiento de salida es $100-x$ % de la longitud axial del sustrato. En consecuencia, la suma de la longitud del recubrimiento de entrada y la longitud del recubrimiento de salida puede ser igual a la longitud axial del sustrato. Sin embargo, debe entenderse que, debido a las técnicas de fabricación, la longitud del recubrimiento de entrada y la longitud del recubrimiento de salida pueden solaparse a través de una cierta porción ("región de solapamiento"). También es concebible que la suma de la longitud del recubrimiento de entrada y la longitud del recubrimiento de salida sea ligeramente menor que la longitud axial del sustrato, lo que da como resultado una pequeña separación entre el extremo de recubrimiento de entrada y el extremo de recubrimiento de salida en el que en una pared interna dada, una cierta porción de dicha pared interna no está revestida con el recubrimiento de entrada ni recubierta con el recubrimiento de salida ("región de separación"). En general, tales regiones de separación y/o regiones de solapamiento de una pared interna dada, si están presentes, son como máximo 1% de la longitud axial del sustrato, preferiblemente como máximo 0,5% de la longitud axial del sustrato, más preferiblemente como mucho 0,1% de la longitud axial del sustrato. Incluso más preferiblemente, el filtro de hollín catalizado de la presente invención no tiene tales regiones de separación. De acuerdo con la presente invención, el recubrimiento de entrada comprende un catalizador de oxidación que comprende Pt y opcionalmente Pd. Aunque es generalmente concebible que, además de Pt y opcionalmente Pd, el recubrimiento de entrada comprenda además al menos otro catalizador de oxidación tal como al menos otro metal del grupo de platino tal como rutenio (Ru), rodio (Rh), osmio (Os), y/o iridio (Ir), es particularmente preferente que el catalizador de oxidación comprendido en el recubrimiento de entrada consista en Pt y opcionalmente Pd.

Además, de acuerdo con la presente invención, el recubrimiento de salida comprende un catalizador de oxidación que comprende Pd y opcionalmente Pt. En particular, la concentración de Pt en el recubrimiento de salida es menor que la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada. Mientras que generalmente es concebible que además de Pd y opcionalmente Pt, el recubrimiento de salida comprenda además al menos otro catalizador de oxidación tal como al menos otro metal del grupo de platino tal como rutenio (Ru), rodio (Rh), osmio (Os), y/o iridio (Ir), es particularmente preferente que el catalizador de oxidación comprendido en el recubrimiento de salida consista en Pd y opcionalmente Pt.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al filtro de hollín catalizado definido más arriba, en el que el catalizador de oxidación comprendido en el recubrimiento de entrada consiste en Pt y opcionalmente Pd y el catalizador de oxidación comprendido en el recubrimiento de salida consiste en Pd y opcionalmente Pt en el que la concentración de Pt en el recubrimiento de salida es menor que la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada.

De acuerdo a la presente invención, el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida están presentes en el sustrato de flujo de pared en una relación de carga de recubrimiento en el intervalo de 0,5 a 1,5, calculada como relación de la carga del recubrimiento de entrada (en g/l (g/pulgada³)) : carga del recubrimiento de salida (en g/l (g/pulgada³)). El término "recubrimiento de entrada" según lo utilizado en este contexto de la presente invención se refiere en particular a un recubrimiento delgado adecuadamente aplicado en las paredes internas de los pasajes de entrada del sustrato de flujo de pared. El término "recubrimiento de salida" según lo utilizado en este contexto de la presente invención se refiere en particular a un recubrimiento delgado aplicado adecuadamente en las paredes internas de los pasajes de salida del sustrato de flujo de pared.

Además, el término "carga" de un recubrimiento dado como se usa en el contexto de la presente invención se refiere a una carga que se determina mediante la medición de peso del sustrato de flujo de pared utilizado de acuerdo a la presente invención antes y después de haber aplicado adecuadamente el recubrimiento respectivo, seguido del secado y calcinaciones del filtro de hollín catalizado como se describe a continuación.

Preferentemente, la relación de carga de recubrimiento del filtro de hollín catalizado de la presente invención está en el intervalo de más de 0,5 a menos de 1,5, más preferentemente de 0,6 a 1,5, más preferentemente de 0,7 a 1,3, más preferentemente de 0,75 a 1,25, más preferentemente de 0,8 a 1,2, más preferentemente de 0,85 a 1,15, más preferentemente de 0,9 a 1,1, más preferentemente de 0,95 a 1,05. De ese modo, los valores preferidos típicos de la relación de carga de recubrimiento son, por ejemplo, 0,95, 0,96, 0,97, 0,98, 0,99, 1,00, 1,01, 1,02, 1,03, 1,04, 1,05.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que la relación de carga de recubrimiento está en el intervalo de 0,75 a 1,25, preferentemente de 0,85 a 1,15, más preferentemente de 0,95 a 1,05.

En general, no existen restricciones específicas en lo que respecta a la carga del recubrimiento de entrada y la carga del recubrimiento de salida. Preferentemente, el filtro de hollín catalizado inventivo exhibe un recubrimiento de entrada con una carga en el intervalo de 3 a 61 g/l (0,05 a 1 g/pulgada³). Preferentemente, el recubrimiento de entrada está presente con una carga en el intervalo de 3,7 a 55 g/l (0,06 a 0,9 g/pulgada³), más preferentemente de

- 4,3 a 49 g/l (0,07 a 0,8 g/pulgada³), más preferentemente de 4,9 a 43 g/l (0,08 a 0,7 g/pulgada³), más preferentemente de 5,5 a 37 g/l (0,09 a 0,6 g/pulgada³), y aún más preferentemente de 6 a 31 g/l (0,1 a 0,5 g/pulgada³). Aún más preferentemente, el recubrimiento de entrada está presente con una carga en el intervalo de 9,2 a 24 g/l (0,15 a 0,4 g/pulgada³), más preferentemente de 12 a 18 g/l (0,2 a 0,3 g/pulgada³). Los valores típicos de la carga del recubrimiento de entrada son, por ejemplo, 12 o 13 o 15 o 21 o 16 o 17 o 18 g/l (0,20 o 0,22 o 0,24 o 0,35 o 0,26 o 0,28 o 0,30 g/pulgada³). Con la salvedad que, de acuerdo con las realizaciones preferidas de la presente invención, la relación de carga de recubrimiento esté dentro de los intervalos preferidos anteriormente mencionados, la carga del recubrimiento de entrada y la carga del recubrimiento de salida se pueden elegir independientemente una de la otra. Preferentemente, la invención del filtro de hollín catalizado exhibe un recubrimiento de salida con una carga en el intervalo de 3 a 61 g/l (0,05 a 1 g/pulgada³). Preferentemente, el recubrimiento de salida está presente con una carga en el intervalo de 3,7 a 55 g/l (0,06 a 0,9 g/pulgada³), más preferentemente de 4,3 a 49 g/l (0,07 a 0,8 g/pulgada³), más preferentemente de 4,9 a 43 g/l (0,08 a 0,7 g/pulgada³), más preferentemente de 5,5 a 37 g/l (0,09 a 0,6 g/pulgada³), y aún más preferentemente de 6 a 31 g/l (0,1 a 0,5 g/pulgada³). Aún más preferentemente, el recubrimiento de salida está presente con una carga en el intervalo de 9,2 a 24 g/l (0,15 a 0,4 g/pulgada³), más preferentemente de 12 a 18 g/l (0,2 a 0,3 g/pulgada³). Los valores típicos de la carga del recubrimiento de salida son, por ejemplo, 12 o 13 o 15 o 21 o 16 o 17 o 18 g/l (0,20 o 0,22 o 0,24 o 0,35 o 0,26 o 0,28 o 0,30 g/pulgada³). De acuerdo con realizaciones aún más preferidas, la carga del recubrimiento de entrada es esencialmente la misma, más preferentemente la misma que la carga del recubrimiento de salida.
- Por lo tanto, la presente invención se refiere al filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que la carga del recubrimiento de entrada está en el intervalo de 3 a 61 g/l (0,05 a 1 g/pulgada³), preferentemente de 6 a 31 g/l (0,1 a 0,5 g/pulgada³), más preferentemente de 12 a 18 g/l (0,2 a 0,3 g/pulgada³), y en el que la carga del recubrimiento de salida está en el intervalo de 3 a 61 g/l (0,05 a 1 g/pulgada³), preferentemente de 6 a 31 g/l (0,1 a 0,5 g/pulgada³), más preferentemente de 12 a 18 g/l (0,2 a 0,3 g/pulgada³).
- De acuerdo con la presente invención, el recubrimiento de entrada comprende un catalizador de oxidación que comprende platino (Pt) y opcionalmente paladio (Pd). Como se debate más arriba, el recubrimiento de entrada preferentemente comprende un catalizador de oxidación que consiste en Pt y opcionalmente Pd. La relación en peso preferente de Pt respecto de Pd, Pt : Pd, del recubrimiento de entrada están en el intervalo de 1:0 (en relación a recubrimientos de entrada de Pt solamente) a 2,5:1. Más preferentemente, la relación en peso de Pt : Pd en el recubrimiento de entrada está en el intervalo de 1:0 a 2,4, más preferentemente de 1:0 a 2,3, más preferentemente de 1:0 a 2,2, más preferentemente de 1:0 a 2,1. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que en el recubrimiento de entrada, la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de 1:0 a 2,5:1, preferentemente de 1:0 a 2,1:1.
- De acuerdo con realizaciones específicas de la presente invención, el catalizador de oxidación comprendido en el recubrimiento de entrada comprende, aún más preferentemente consiste en Pt y Pd. En cuanto a estas realizaciones, la relación en peso de Pt : Pd está preferentemente en el intervalo de 0,1 a 2,5, más preferentemente de 0,5 a 2,4, más preferentemente de 1,0 a 2,3, más preferentemente de 1,5 a 2,2, y aún más preferentemente de 2,0 a 2,1.
- De acuerdo con otra realización específica de la presente invención, el catalizador de oxidación comprendido en el recubrimiento de entrada comprende cantidades menores de Pd en relación con Pt. Se concibe que, en particular, los recubrimientos de entrada comprendan preferentemente, como catalizador de oxidación, solamente Pt. Por lo tanto, las presentes invenciones también se refieren a un filtro de hollín catalizado en el que en el recubrimiento de entrada, la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de 1:0 a 2:1, preferentemente de 1:0 a menos de 2:1, más preferentemente de 1:0 a 1:1, más preferentemente de 1:0 a menos de 1:1, donde la relación en peso de Pt : Pd es más preferentemente 1:0.
- En general, en lo que respecta al recubrimiento de salida del filtro de hollín catalizado inventivo, la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de 0:1 a menos de 2:1. El valor máximo es menor que 2:1, tal como preferentemente 1,8:1 o 1,6:1 o 1,4:1 o 1,2:1 o 1:1, preferentemente 1:1, más preferentemente menor que 1:1 tal como 0,8:1 o 0,6:1 o 0,4:1 o 0,2:1 o 0:1. De acuerdo a una realización muy preferente de la presente, el recubrimiento de salida contiene como catalizador de oxidación solamente Pd.
- Por lo tanto, la presente invención se refiere al filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que en el recubrimiento de salida, la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de 0:1 a 1:1, preferentemente de 0:1 a menos de 1:1.
- De acuerdo a una realización especialmente preferida, la presente invención se refiere al filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que en el recubrimiento de salida, la relación en peso de Pt : Pd es 0:1.
- En general, las relaciones en peso de la suma de los pesos de Pt y opcionalmente Pd en el recubrimiento de entrada por un lado y el peso de la suma de Pd y opcionalmente Pt en el recubrimiento de salida por otro lado se pueden elegir adecuadamente siempre que el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida estén presentes en el sustrato de flujo de pared en una relación de carga de recubrimiento en el intervalo de 0,5 a 1,5, calculada como relación de la carga del recubrimiento de entrada (en g/l (g/pulgada³)) : carga del recubrimiento de salida (en g/l (g/pulgada³)), o los intervalos preferidos respectivos según lo definido más arriba, y además se proporciona que la

concentración de Pt en el recubrimiento de salida sea menor que la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada. De acuerdo con realizaciones típicas de la presente invención, la relación en peso de la suma de los pesos de Pt y opcionalmente Pd en el recubrimiento de entrada y la suma del peso de Pd y opcionalmente Pt en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 1:6 a 10:1.

- 5 De acuerdo con una realización específica de la presente invención, la relación en peso de la suma de los pesos de Pt y opcionalmente Pd en el recubrimiento de entrada respecto de la suma de los pesos de Pd y opcionalmente Pt en el recubrimiento de salida están en el intervalo de 1:6 a 2:1. Más preferentemente, esta relación en peso está en el intervalo de 1:5 a 1,7:1, más preferentemente de 1:4 a 1,3:1, más preferentemente de 1,3 a 1:1. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que la relación en peso de la suma de los pesos de Pt y opcionalmente Pd en el recubrimiento de entrada y la suma del peso de Pd y opcionalmente Pt en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 1:6 a 2:1, preferentemente de 1:3 a 1:1

- 10 En particular en lo que respecta a esta realización específica, son preferidos los filtros de hollín catalizado que tienen recubrimientos de entrada en los que el catalizador de oxidación consiste en Pt, es decir recubrimientos de entrada que están libres de Pd y metales del grupo de platino distintos de Pt. Además, en lo que respecta a esta realización específica, son preferidos filtros de hollín catalizado que tienen recubrimientos de salida en los que el catalizador de oxidación consiste en Pd, es decir recubrimientos de salida que están libres de Pt y metales del grupo de platino distintos de Pd.

- 15 Si bien no existen restricciones específicas en lo que respecta a la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada de esta realización específica, las concentraciones preferidas de Pt están en el intervalo de 0,011 a 0,07 g/l (0,3 a 2 g/pie³), más preferentemente de 0,014 a 0,05 g/l (0,4 a 1,5 g/pie³), aún más preferentemente de 0,02 a 0,04 g/l (0,5 a 1 g/pie³). Si bien no existen restricciones específicas en lo que respecta a la concentración de Pd en el recubrimiento de salida de esta realización específica, concentraciones preferidas de Pd están en el intervalo de 0,011 a 0,18 g/l (0,3 a 5 g/pie³), más preferentemente de 0,014 a 0,14 g/l (0,4 a 4 g/pie³), aún más preferentemente de 0,02 a 0,11 g/l (0,5 a 3 g/pie³).

- 20 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que en el recubrimiento de entrada, la relación en peso de Pt : Pd es 1:0 y la concentración de Pt está en el intervalo de 0,02 a 0,04 g/l (0,5 a 1 g/pie³), y en el que en el recubrimiento de salida, la relación en peso de Pt : Pd es 0:1 y la concentración de Pd está en el intervalo de 0,02 a 0,11 g/l (0,5 a 3 g/pie³).

- 25 De acuerdo con otra realización específica de la presente invención, la relación en peso de la suma de los pesos de Pt y opcionalmente Pd en el recubrimiento de entrada respecto de la suma de los pesos de Pd y opcionalmente Pt en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 2,4:1 a 10:1. Más preferentemente, esta relación en peso está en el intervalo de 2,5:1 a 9,5:1, más preferentemente de 3:1 a 9:1, más preferentemente de 4:1 a 8,5:1, más preferentemente de 5:1 a 8:1. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que la relación en peso de la suma de los pesos de Pt y opcionalmente Pd en el recubrimiento de entrada y la suma del peso de Pd y opcionalmente Pt en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 2,4:1 a 10:1, preferentemente de 5:1 a 8:1.

- 30 En particular en lo que respecta a esta realización específica, son preferidos filtros de hollín catalizado que tienen recubrimientos de entrada en los que la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de 1:0 a 1:1 tal como, por ejemplo, de 50:1 a 1:1 o de 20:1 a 1:1 o de 10:1 a 1:1 o de 5:1 a 1:1 o de 2:1 a 1:1. Además, en lo que respecta a esta realización específica, son preferidos filtros de hollín catalizado que tienen recubrimientos de salida en los que la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de, por ejemplo, de 1:50 a 1:1 o de 1:20 a 1:1 o de 1:10 a 1:1 o de 1:5 a 1:1 de 1:2 a 1:1. Mucho más preferentemente, en el contexto de esta realización específica, la relación en peso de Pt : Pd en el recubrimiento de salida es 0:1.

- 35 Si bien no existen restricciones específicas en lo que respecta a la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada de esta realización específica, las concentraciones preferidas de Pt están en el intervalo de 0,18 a 3,53 g/l (5 a 100 g/pie³), más preferentemente de 0,35 a 2,12 g/l (10 a 60 g/pie³), aún más preferentemente de 0,53 a 1,41 g/l (15 a 40 g/pie³), tal como de 0,71 a 1,4120 a 40 g/pie³ o de 0,88 a 1,06 g/l (25 a 30 g/pie³). Si bien no existen restricciones específicas en lo que respecta a la concentración de Pd en el recubrimiento de salida de esta realización específica, las concentraciones preferidas de Pd están en el intervalo de 0,04 a 0,35 g/l (1 a 10 g/pie³), más preferentemente de 0,07 a 0,28 g/l (2 a 8/pie³), even más preferentemente de 0,14 a 0,21 g/l (4 a 6 g/pie³).

- 40 Por lo tanto, la presente también se refiere a un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que en el recubrimiento de entrada, la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de 1:0 a 1:1, preferentemente de 1:0 a 0:4, y la concentración de Pt está en el intervalo de 0,18 a 3,53 g/l (5 a 100 g/pie³), preferentemente de 0,35 a 2,12 g/l (10 a 60 g/pie³), más preferentemente de 0,53 a 1,41 g/l (15 a 40 g/pie³), y en el que en el recubrimiento de salida, la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de 0:1 a 1:1, preferentemente 0:1, y la concentración de Pd está en el intervalo de 0,04 a 0,35 g/l (1 a 10 g/pie³), preferentemente de 0,07 a 0,28 g/l (2 a 8/pie³), más preferentemente de 0,14 a 0,21 g/l (4 a 6 g/pie³).

Los filtros de hollín catalizado que son especialmente preferidos en el contexto de la presente invención se

caracterizan porque el recubrimiento de salida comprende un catalizador de oxidación que consiste en Pd y que está libre de Pt y también libre de metales del grupo de platino distintos de Pd y Pt.

En relación con el recubrimiento de entrada, es preferente que aparte de Pt y opcionalmente también Pd, no esté comprendido ningún metal del grupo de platino distinto de Pt y opcionalmente Pd. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que el catalizador de oxidación comprendido en el recubrimiento de entrada consiste en Pt y opcionalmente Pd y el catalizador de oxidación comprendido en el recubrimiento de salida consiste en Pd. De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, el recubrimiento de entrada comprende al menos un material de soporte poroso. Si bien no existe ninguna restricción específica, es preferente que el material de soporte poroso se aun óxido de metal refractario. Más preferentemente, el material de soporte poroso del recubrimiento de entrada se selecciona del grupo que consiste en alúmina, dióxido de zirconio, sílice, óxido de titanio, un óxido de metal de tierras raras tal como un óxido de cerio, praseodimio, lantano, neodimio y samario, sílice-alúmina, aluminosilicatos, alúmina-dióxido de zirconio, alúmina-óxido de cromo, alúmina-óxido de metal de tierras raras, óxido de titanio-sílice, óxido de titanio-dióxido de zirconio, óxido de titanio-alúmina, y una mezcla de dos o más de los mismos. Más preferentemente, al menos un material de soporte poroso se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 y una mezcla de dos o más de los mismos.

De acuerdo a una realización preferente de la presente invención, el recubrimiento de salida comprende al menos un material de soporte poroso. Si bien no existe ninguna restricción específica, es preferente que el material de soporte poroso sea un óxido de metal refractario. Más preferentemente, el material de soporte poroso del recubrimiento de salida se selecciona del grupo que consiste en alúmina, dióxido de zirconio, sílice, óxido de titanio, un óxido de metal de tierras raras tal como un óxido de cerio, praseodimio, lantano, neodimio y samario, sílice-alúmina, aluminosilicatos, alúmina-dióxido de zirconio, alúmina-óxido de cromo, alúmina-óxido de metal de tierras raras, óxido de titanio-sílice, óxido de titanio-dióxido de zirconio, óxido de titanio-alúmina, y una mezcla de dos o más de los mismos. Más preferentemente, al menos un material de soporte poroso se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 y una mezcla de dos o más de los mismos.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un filtro de hollín catalizado como se describe más arriba, en el que el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida comprenden al menos un material de soporte poroso, en el que al menos un material de soporte poroso del recubrimiento de entrada preferentemente se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 y una mezcla de dos o más de los mismos, y en el que al menos un material de soporte poroso del recubrimiento de salida preferentemente se selecciona del grupo que consiste en Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 y una mezcla de dos o más de los mismos.

De acuerdo con una realización preferente, el óxido de metal refractario del recubrimiento de entrada y/o el recubrimiento de salida consiste esencialmente en alúmina, más preferentemente de gamma alúmina o alúmina activada, tal como gamma o eta alúmina. Preferentemente, la alúmina activada tiene un área superficial específica, determinada de acuerdo con mediciones de área superficial BET, de 60 a 300 m^2/g , preferiblemente de 90 a 200 m^2/g , mucho más preferible, de 100 a 180 m^2/g . Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que el material de soporte del recubrimiento de entrada es Al_2O_3 , preferentemente gamma- Al_2O_3 , y en el que el material de soporte del recubrimiento de salida es Al_2O_3 , preferentemente gamma- Al_2O_3 .

Los sustratos de flujo de pared útiles para el filtro de hollín catalizado de la presente invención tienen una pluralidad de pasajes de flujo finos, sustancialmente paralelos que se extienden a lo largo del eje longitudinal del sustrato. Cada pasaje está bloqueado en un extremo del cuerpo del sustrato, con pasajes alternativos bloqueados en caras extremas opuestas. Dichos portadores monolíticos pueden contener hasta aproximadamente 62 pasajes de flujo (o "celdas") por cm cuadrado (400 celdas /pulgada²) de sección transversal, aunque se pueden usar muchos menos. Por ejemplo, el portador puede tener de 1 a 62 celdas/cm² (7 a 400 celdas/pulgada²), preferiblemente de 16 a 62 celdas/cm² (100 a 400 celdas/pulgada²). Las celdas pueden tener secciones transversales que son rectangulares, cuadradas, circulares, ovales, triangulares, hexagonales, o son de otras formas poligonales.

Los sustratos de flujo de pared preferidos se componen de materiales cerámicos tal como cordierita, alfa-alúmina, carburo de silicio, nitruro de silicio, dióxido de zirconio, mullita, spodumeno, alúmina-sílice-magnesia o silicato de zirconio, o de metales refractarios tal como acero inoxidable. El sustrato de flujo de pared preferido se forma a partir de cordierita y carburo de silicio. Dichos materiales son capaces de resistir el entorno, particularmente altas temperaturas, que se encuentran en el tratamiento de la corriente de escapes. Los sustratos de flujo de pared de cerámica están formados típicamente por un material que tiene una porosidad de aproximadamente 40 a 70. El término "porosidad" tal como se usa en este contexto se entiende como determinado de acuerdo con una medición de porosidad de mercurio según DIN 66133. De acuerdo con la presente invención, se prefieren los sustratos de flujo de pared con una porosidad en el intervalo de 38 a 75.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, en el que el sustrato de flujo de pared tiene una porosidad en el intervalo de 38 a 75, determinado de acuerdo con una medición de porosidad de mercurio según DIN 66133, en el que el sustrato de flujo de pared es preferentemente un sustrato de cordierita o un sustrato de carburo de silicio.

Por ejemplo, en algunas configuraciones, un sustrato de flujo de pared con una porosidad de 60 y un diámetro medio de poro de aproximadamente 15 a 25 micrones proporciona un flujo de gases de escape adecuado. Otras realizaciones específicas son, por ejemplo, configuraciones que utilizan sustratos de flujo de pared con 16 celdas /pulgada² (100 celdas /pulgada²) que tienen una pared de 0,43 mm (17 mil), y un sustrato de flujo de pared con 47 células /pulgada² (300 células/pulgada²) y 12-14 mil.

En general, no hay restricciones en cuanto a la longitud axial del filtro de hollín catalizado de la presente invención. Las longitudes axiales del sustrato dependerán principalmente del uso previsto del filtro de hollín catalizado de la presente invención. Las longitudes axiales típicas del sustrato del filtro de hollín catalizado utilizado, por ejemplo, en el área automotriz están en el intervalo de 10,16 a 25,4 cm (4 a 10 pulgadas), preferiblemente de 15,24 a 20,32 cm (6 a 8 pulgadas).

Cada uno de los recubrimientos de la presente invención presentes en el sustrato de flujo de pared está formado a partir de una composición de recubrimiento delgado respectiva que contiene al menos un material de soporte poroso como se describió anteriormente. Otros aditivos tales como aglutinantes y estabilizadores también se pueden incluir en la composición de recubrimiento delgado. Dichos estabilizantes pueden incluirse en el primer recubrimiento de entrada o en el primer recubrimiento de salida o en los siguientes recubrimientos de salida, como se describe a continuación. Como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 4.727.052, los materiales de soporte porosos, tal como alúmina activada, se pueden estabilizar térmicamente para retardar las transformaciones de fase de alúmina indeseables de gamma a alfa a temperaturas elevadas. Los estabilizantes se pueden seleccionar a partir de al menos un componente de metal alcalinotérreo seleccionado del grupo que consiste en magnesio, bario, calcio y estroncio, preferentemente estroncio y bario. Cuando están presentes, los materiales estabilizadores se agregan desde aproximadamente 1 g/l (0,01 g/pulgada³) a 9,2 g/l (0,15 g/pulgada³) en el recubrimiento.

Un recubrimiento dado está dispuesto en la superficie de las paredes internas. Además, es concebible que un recubrimiento dado se disponga sobre otro recubrimiento que se haya aplicado sobre la superficie de las paredes internas sobre otro recubrimiento adicional. Además, un recubrimiento dado puede permear parcialmente las paredes internas porosas del recubrimiento sobre el que se aplica. Para la preparación de la composición de recubrimiento delgado que se aplicará sobre las paredes internas del sustrato de flujo de pared, se prefiere dispersar un precursor adecuado de componente Pt y/o Pd sobre un material de soporte poroso adecuado, preferiblemente un óxido de metal refractario adecuado como se describe más arriba. Más preferentemente, un precursor de componente de Pt y/o Pd dispersable en agua o soluble en agua está impregnado sobre un material de soporte poroso adecuado, preferiblemente un óxido de metal refractario adecuado, seguido por etapas de secado y fijación. Los precursores de componente de Pt y/o Pd adecuados incluyen, por ejemplo, cloruro de platino potasio, p tiocianato de latino amonio, hidróxido de platino solubilizado con amina, ácido cloroplatinico, nitrato de paladio y similares. Otros precursores adecuados serán evidentes para los expertos en la técnica. El material de soporte impregnado se seca con preferencia con el componente de Pt y/o Pd fijado sobre el mismo. En general, las temperaturas de secado están en el intervalo de 60 a 250°C, preferentemente de 90 a 210°C, más preferiblemente de 100 a 150°C. El secado puede llevarse a cabo en cualquier atmósfera adecuada, prefiriéndose N₂ o aire. Después del secado, se prefiere finalmente fijar el componente de Pt y/o Pd sobre el material de soporte mediante calcinación adecuada y/u otros procedimientos adecuados como el tratamiento con ácido acético. En general, es adecuado cualquier procedimiento que dé como resultado que el componente Pt y/o Pd esté en forma insoluble en agua. Generalmente, las temperaturas de calcinación están en el intervalo de 250 a 800°C, preferiblemente de 350 a 700°C, más preferiblemente de 400 a 600°C. La calcinación se puede llevar a cabo en cualquier ambiente adecuado, prefiriéndose N₂ o aire. Mediante, por ejemplo, la calcinación, se obtiene el Pt y/o Pd elemental catalíticamente activo o el óxido respectivo. Debe entenderse que el término "componente Pt" o "componente Pd" presente en el filtro de hollín catalizado finalmente obtenido como se usa en el contexto de la presente invención se refiere al componente Pt y/o Pd en la forma del Pt y/o Pd elemental catalíticamente activo, o el óxido del mismo, o la mezcla de Pt y/o Pd elementales y su óxido.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, donde el proceso comprende

(i) proporcionar un sustrato de flujo de pared, que preferentemente tiene una porosidad en el intervalo de 38 a 75, determinada de acuerdo una medición de porosidad de mercurio según DIN 66133, en el que el sustrato de flujo de pared es preferentemente un sustrato de cordierita o un sustrato de carburo de silicio, comprendiendo dicho sustrato de flujo de pared un extremo de entrada, y extremo de salida, una longitud axial de sustrato que se extiende entre el extremo de entrada y el extremo de salida, y una pluralidad de pasajes definidos por las paredes internas del sustrato de flujo de pared;

en el que la pluralidad de pasajes comprende pasajes de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y pasajes de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto;

(ii) aplicar un recubrimiento de entrada a las paredes internas de los pasajes de entrada de manera tal que el recubrimiento de entrada se extiende desde el extremo de entrada a un extremo de recubrimiento de entrada por lo que se define una longitud de recubrimiento de entrada, en el que la longitud del recubrimiento de entrada es x % de

la longitud axial del sustrato con $0 < x \leq 80$, ajustando así la carga del recubrimiento de entrada hasta un valor predeterminado que está preferentemente en el intervalo de 3 a 61 g/l (0,05 a 1 g/pulgada³), donde dicho recubrimiento de entrada comprende un catalizador de oxidación que comprende platino (Pt) y opcionalmente paladio (Pd);

- 5 (iii) antes del punto (ii) o simultáneamente con el punto (ii) o después del punto (ii), aplicar un recubrimiento de salida a las paredes internas de los pasajes de salida de manera tal que el recubrimiento de salida se extiende desde el extremo de salida hasta un extremo del recubrimiento de salida por lo que se define una longitud de recubrimiento de salida, en el que la longitud del recubrimiento de salida es $100-x$ % de la longitud axial de sustrato, ajustando así la carga del recubrimiento de salida hasta un valor predeterminado que está preferentemente en el intervalo de 3 a 61 g/l (0,05 a 1 g/pulgada³) de manera tal que el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida están presentes en el sustrato de flujo de pared en una relación de carga de recubrimiento en el intervalo de 0,5:1 a 1,5:1, calculada como relación de la carga del recubrimiento de entrada (en g/l (g/pulgada³)) : carga del recubrimiento de salida (en g/l (g/pulgada³)), donde dicho recubrimiento de salida comprende un catalizador de oxidación que comprende Pd y opcionalmente Pt, en el que la concentración de Pt en el recubrimiento de salida es menor que la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada y en el que la relación en peso de Pt : Pd en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 0:1 a menos de 2:1.

Los valores preferidos de los intervalos, longitudes, concentraciones y similares, en lo que respecta al filtro de hollín catalizado inventivo son según lo definido más arriba.

- 20 El filtro de hollín catalizado de la presente invención se puede utilizar en un sistema de tratamiento de emisiones integrado, en particular en un conducto de escape que comprende uno o más componentes adicionales para el tratamiento de emisiones de gases de escape de diesel. Por ejemplo, dicho conducto de escape que está mucho más preferentemente en comunicación de fluido con el motor diesel puede comprender un filtro de hollín catalizado de acuerdo con la presente invención además puede comprender un artículo de catalizador de oxidación de diesel (DOC) y/o un artículo de reducción catalítica selectiva (SCR) y/o un artículo catalítico de reducción y almacenamiento de NOx (NSR). Mucho más preferentemente, el artículo de DOC y/o el artículo de SCR y/o el artículo de NSR están en comunicación de fluido con el filtro de hollín catalizado. El catalizador de oxidación de diesel puede estar ubicado corriente arriba o corriente abajo del filtro de hollín catalizado y/o componente de reducción catalítica selectiva. Más preferentemente, el filtro de hollín catalizado de la presente invención está ubicado corriente abajo del artículo de DOC. Aún más preferentemente el filtro de hollín catalizado de la presente invención está ubicado corriente arriba o corriente abajo del artículo de SCR. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, comprendido en un sistema para tratar una corriente de escape de motor diesel, donde el sistema además comprende un conducto de escape en comunicación de fluido con el motor diesel a través de un colector de gases de escape, y donde además comprende uno o más de los siguientes en comunicación de fluido con el filtro de hollín catalizado: un catalizador de oxidación de diesel (DOC), un artículo de reducción catalítica selectiva (SCR), un artículo catalítico de reducción y almacenamiento de NOx (NSR). Incluso más preferentemente, corriente abajo del filtro de hollín catalizado inventivo, no hay ningún artículo catalítico de reducción de NOx comprendido en el sistema, preferentemente ningún artículo catalítico de almacenamiento y reducción de NOx (NSR).

- 40 Un artículo de SCR adecuado para uso en el conducto de escape puede típicamente catalizar la reacción de O₂ con cualquier exceso de NH₃ a N₂ y H₂O, de modo que el NH₃ no se emite a la atmósfera. Las composiciones catalíticas de SCR útiles usadas en el conducto de escape también deberían tener resistencia térmica a temperaturas superiores a 650 °C. Se pueden encontrar tales altas temperaturas durante la regeneración del filtro de hollín catalizado corriente arriba. Los artículos de SCR adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.961.917 y US 5.516.497. Los artículos de SCR adecuados incluyen uno o ambos de un hierro y un promotor de cobre típicamente presente en una zeolita en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 30 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 a 5 por ciento en peso, del peso total del promotor más zeolita. Las zeolitas típicas pueden exhibir una estructura de marco de CHA.

- 50 De acuerdo a una realización especialmente preferida de la presente invención, el filtro de hollín catalizado inventivo está dispuesto corriente abajo del DOC. En tal disposición, el filtro de hollín catalizado inventivo proporciona la ventaja de que HC y CO se reducen durante la combustión de hollín, lo que se logra más preferentemente mediante la zona anterior al filtro de la invención. Además, el diseño específico de la zona posterior asegura que en la zona de corriente abajo del filtro de hollín catalizado, se genere una cantidad de NOx tan baja como sea posible. Por lo tanto, corriente abajo de tal DOC, se encontró que el filtro de hollín catalizado inventivo es muy ventajoso en su función de limpieza para el tratamiento de gases de escape de diesel.

- 55 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, comprendido en un sistema para tratar una corriente de escape de motor diesel, el sistema que además comprende un conducto de escape en comunicación de fluido con el motor diesel a través de un colector de gases de escape, y que además comprende un catalizador de oxidación de diesel en el que el filtro de hollín catalizado está dispuesto corriente abajo del DOC.

- 60 También, la presente invención se refiere al filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba para su uso en un

- procedimiento de tratamiento de una corriente de escape de motor diesel, donde la corriente de escape contiene partículas de hollín, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto la corriente de escape con el filtro de hollín catalizado, preferentemente después de haber dirigido la corriente de escape a través de un catalizador de oxidación de diesel (DOC), donde dicho DOC preferentemente comprende un flujo a través del sustrato o un sustrato de flujo de pared. En forma similar, la presente invención se refiere al uso del filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba para tratar una corriente de escape de motor diesel, la corriente de escape que contiene partículas de hollín, en el que la corriente de escape se pone en contacto con el filtro de hollín catalizado, preferentemente después de haber dirigido la corriente de escape a través de un catalizador de oxidación de diesel (DOC), donde dicho DOC comprende un flujo a través del sustrato o un sustrato de flujo de pared.
- Además, la presente invención se refiere a un sistema para tratar una corriente de escape de un motor diesel, donde el sistema comprende un conducto de escape en comunicación de fluido con el motor diesel a través de un colector de gases de escape;
- un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba; y
- uno o más de los siguientes en comunicación de fluido con el filtro de hollín catalizado: un catalizador de oxidación de diesel (DOC), un artículo de reducción catalítica selectiva (SCR), un artículo catalítico de reducción y almacenamiento de NOx (NSR).
- Preferentemente, en este sistema, el filtro de hollín catalizado está dispuesto corriente abajo del DOC. Más preferentemente, el sistema no contiene un artículo catalítico de reducción de NOx, y más preferiblemente, el sistema no contiene un artículo catalítico de reducción y almacenamiento de NOx (NSR).
- Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento de tratamiento de una corriente de escape de motor diesel, donde la corriente de escape contiene partículas de hollín, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto la corriente de escape con un filtro de hollín catalizado según lo definido más arriba, preferentemente después de haber dirigido la corriente de escape a través de un catalizador de oxidación de diesel (DOC), donde dicho DOC preferentemente comprende un flujo a través del sustrato o a sustrato de flujo de pared.
- De acuerdo con una realización opcional de la presente invención, este procedimiento además comprende dirigir la corriente de escape resultante del DOC o del filtro de hollín catalizado a través de un artículo de reducción catalítica selectiva (SCR).

A continuación, la presente invención es ilustrada adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

1. Preparación de catalizador

1.1 Filtro de hollín catalizado por zonas con un recubrimiento de salida posterior de Pd - 50% de longitud (Muestra A)

- Para el recubrimiento de entrada 15,3 g/l (0,25 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de Nitrato de paladio dando un contenido de Pd en seco final de 0,46 g/l (13 g/pie³) seguido por una impregnación de solución de Platino con Platino como un complejo de Pt estabilizado con amina para dar un contenido en seco de Pt 0,95 g/l (27 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro de cordierita desde el lado de entrada hasta el 50% de la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110 °C y calcinación a 450 °C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en el 50 % de la entrada del sustrato del filtro fue aproximadamente 16,5 g/l (0,27 g/pulgada³).

- Para el recubrimiento de salida 15,3 g/l (0,25 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de Nitrato de paladio dando un contenido de Pd en seco final de 0,18 g/l (5 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro de cordierita desde el lado de salida del filtro hasta 50 % de la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110 °C y calcinación a 450 °C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en el 50% de la salida del sustrato del filtro fue aproximadamente 15,9 g/l (0,26 g/pulgada³).

1.2 Filtro de hollín catalizado por zonas con un recubrimiento de salida posterior de Pd - 25% de longitud (Muestra B)

- Para el recubrimiento de entrada 15,3 g/l (0,25 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de Nitrato de paladio dando un contenido de Pd en seco final de 0,46 g/l (13 g/pie³) seguido por una impregnación de solución de Platino con Platino como un complejo de Pt estabilizado con amina para dar un contenido en seco de Pt 0,95 g/l (27 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro de cordierita desde el lado de entrada hasta el 75% de la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110 °C y calcinación a 450 °C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en el 75% de la entrada del sustrato del filtro fue de aproximadamente 16,5 g/l (0,27 g/pulgada³).

Para el recubrimiento de salida 15,3 g/l (0,25 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de Nitrato de paladio dando un contenido de Pd en seco final de 0,18 g/l (5 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro de cordierita desde el lado de salida del filtro hasta el 25% de la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110 °C y calcinación a 450 °C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en el 25% de la salida del sustrato del filtro fue aproximadamente 15,9 g/l (0,26 g/pulgada³).

1.3 Filtro de hollín catalizado por zonas con un recubrimiento de salida posterior de Pd - 75% de longitud (Muestra C)

Para el recubrimiento de entrada 15,3 g/l (0,25 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de Nitrato de paladio dando un contenido de Pd en seco final de 0,46 g/l (13 g/pie³) seguido por una impregnación de solución de Platino con Platino como un complejo de Pt estabilizado con amina para dar un contenido en seco de Pt 0,95 g/l (27 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro de cordierita desde el lado de la entrada hasta el 25% de la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110 °C y calcinación a 450 °C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en el 25% de la entrada del sustrato del filtro fue aproximadamente 16,5 g/l (0,27 g/pulgada³).

Para el recubrimiento de salida 15,3 g/l (0,25 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de Nitrato de paladio dando un contenido de Pd en seco final de 0,18 g/l (5 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro de cordierita desde el lado de salida del filtro hasta 75% de la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110 °C y calcinación a 450 °C en el aire la cantidad de recubrimiento en el 75% de la salida del sustrato del filtro fue aproximadamente 15,9 g/l (0,26 g/pulgada³).

1.4 Filtro de hollín catalizado por zonas con un recubrimiento de entrada y salida de Pt/Pd, ejemplo comparativo (Muestra D)

Para el recubrimiento de entrada 15,3 g/l (0,25 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de Nitrato de paladio dando un contenido de Pd en seco final de 0,46 g/l (13 g/pie³) seguido por una impregnación de solución de Platino con Platino como un complejo de Pt estabilizado con amina para dar un contenido en seco de Pt 0,95 g/l (27 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro de cordierita desde el lado de entrada hasta el 50% de la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110 °C y calcinación a 450 °C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en el 50% de la entrada del sustrato del filtro fue aproximadamente 16,5 g/l (0,27 g/pulgada³).

Para el recubrimiento de salida 15,3 g/l (0,25 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de Nitrato de paladio dando un contenido de Pd en seco final de 0,11 g/l (3 g/pie³) seguido por una impregnación de solución de Platino con Platino como un complejo de Pt estabilizado con amina hasta un contenido en seco de Pt 0,25 g/l (7 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro de cordierita desde el lado de salida del filtro hasta 50% de la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110 °C y calcinación a 450 °C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en el 50% de la salida del sustrato del filtro fue aproximadamente 15,9 g/l (0,26 g/pulgada³).

2. Comparación de las últimas tecnologías de catalizadores con tecnología de invención (prueba de apagado)

Muestras de prueba:

2.1 Muestra A:

Filtro de hollín catalizado por zonas con un recubrimiento de salida de Pd de 0,18 g/l (5 g/pie³) - 50% de la longitud del sustrato:

-Recubrimiento de entrada: 0,95 g/l (27 g/pie³) de Pt, 0,46 g/l (13 g/pie³) de Pd - 50% de longitud

- Recubrimiento de salida: 0,18 g/l (5 g/pie³) de Pd - 50% de longitud

2.2 Muestra B:

Filtro de hollín catalizado por zonas con un recubrimiento de salida de Pd de 0,18 g/l (5 g/pie³) - 25% de longitud del sustrato:

-Recubrimiento de entrada: 0,95 g/l (27 g/pie³) de Pt, 0,46 g/l (13 g/pie³) de Pd - 75% de longitud

- Recubrimiento de salida: 0,18 g/l (5 g/pie³) Pd - 50% de 25% de longitud

2.3 Muestra C:

Filtro de hollín catalizado por zonas con un recubrimiento de salida de Pd de 0,18 g/l (

5 g/pie³) - 75% de longitud del sustrato:

-Recubrimiento de entrada: 0,95 g/l (27 g/pie³) de Pt, 0,46 g/l (13 g/pie³) de Pd - 25% de longitud

- Recubrimiento de salida: 0,18 g/l (5 g/pie³) de Pd - 50% de 75% de longitud

5 2.4 Muestra D (Comparativo):

Filtro de hollín catalizado por zonas con un recubrimiento de salida y entrada de Pt/Pd

- Recubrimiento de entrada: 0,95 g/l (27 g/pie³) de Pt, 0,46 g/l (13 g/pie³) de Pd - 50% de longitud

- Recubrimiento de salida: 0,25 g/l (7 g/pie³) de Pt, 0,11 g/l (3 g/pie³) de Pd - 50% de longitud

3. Procedimiento de prueba. Prueba de apagado de NO₂/NO_x

- 10 Las muestras A, B, C y D se ensayaron para el desempeño de apagado de NO₂. Antes de realizar la prueba, las muestras se envejecieron en la corriente de escape de un motor diésel de 4 cilindros de trabajo liviano con cilindrada de 2,7 L durante 25 h. La temperatura de la corriente de escape se elevó con un DOC de quemador corriente arriba a un estado estacionario de 750 °C.

- 15 Para la prueba de apagado, cada muestra se colocó corriente abajo en la línea de escape un motor diésel de riel común de trabajo liviano de 4 cilindros con 2 L de cilindrada. La concentración de CO, HC, NO_x y NO en la corriente de escape era 180 ppm, 18 ppm, (base C₃), 570 ppm y 540 ppm, respectivamente. El flujo de gas en condiciones estándar fue de alrededor de 80 m³/h. La rampa de temperatura fue de 5 K/min. Se usó la relación de NO₂/NO_x a temperatura de pre CSF de 300°C para la evaluación. Una relación más baja de NO₂/NO_x a 300 °C se refiere a una formación de NO₂ más baja durante la conducción.

- 20 La relación de NO₂/NO_x a 300 °C durante las muestras apagado (A) a (D) se muestran en la Fig. 1.

Las muestras A, B y C mostraron una relación de NO₂/NO_x máxima más baja en comparación con la Muestra D y, por lo tanto, una emisión de tubo de escape de NO₂ más baja durante la conducción. La relación más baja de NO₂/NO_x se observa para la Muestra C con la zona posterior de solo Pd más larga entre las Muestras (A), (B) y (C).

4. Preparación del catalizador

25 4.1 Filtro de hollín catalizado uniforme con un recubrimiento de Pt en toda la longitud y sin zona posterior de Pd (Muestra 1 - comparativa)

- 3 g/l (0,05 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de solución de Platino con Platino como un complejo de Pt estabilizado con amina para dar un contenido en seco de Pt de 0,18 g/l (5 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro (tamaño: 132,1 x 203,2 mm, carburo de silicio con 42% de porosidad) desde el lado de entrada sobre la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110 °C y calcinación a 450 °C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en la entrada del sustrato del filtro fue aproximadamente 3,23 g/l (0,053 g/pulgada³).

30 4.2 Filtro de hollín catalizado uniforme con un recubrimiento de Pt en toda la longitud y sin zona posterior de Pd (Muestra 2 – comparativa)

- 35 3 g/l (0,05 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de solución de Platino con Platino como un complejo de Pt estabilizado con amina para dar un contenido en seco de Pt de 0,04 g/l (1 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro (tamaño: 132,1 x 203,2 mm, carburo de silicio con 42% de porosidad) desde el lado de entrada sobre la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110 °C y calcinación a 450 °C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en la entrada del sustrato del filtro fue aproximadamente 3,11 g/l (0,051 g/pulgada³).

40 4.3 Filtro de hollín catalizado por zonas con un recubrimiento de salida posterior de Pd - 50% de longitud (Muestra 3 - inventiva)

- 45 Para el recubrimiento de entrada, 18 g/l (0,3 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de Platino con Platino como complejo de Pt estabilizado con amina para dar un contenido en seco de Pt 0,04 g/l (1 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro de cordierita (tamaño: 143,8 x 152,4 mm, cordierita con 50% de porosidad) desde el lado de la entrada hasta 50% de la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110°C y calcinación a 450°C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en el 50% de la entrada del sustrato de filtro fue aproximadamente 18,37 g/l (0,301 g/pulgada³).

- 50 Para el recubrimiento de salida 18 g/l (0,3 g/pulgada³) de gamma-alúmina se impregnó con una solución acuosa de

Nitrato de paladio dando un contenido de Pd en seco final de 0,11 g/l (3 g/pie³). El polvo resultante se dispersó en agua. Posteriormente, la suspensión resultante se usó para recubrir el sustrato del filtro de cordierita desde el lado de salida del filtro hasta 50% de la longitud total del filtro. Después de secar en aire a 110°C y calcinación a 450°C en el aire la cantidad de recubrimiento delgado en el 50% de la salida del sustrato del filtro fue aproximadamente 18,43 g/l (0,302 g/pulgada³).

4.4 Procedimiento de prueba. Prueba de apagado de NO₂/NO_x

Las muestras 1, 2 y 3 se ensayaron para el desempeño de apagado de NO₂. Antes de realizar las pruebas, la muestra 3 se envejeció en la corriente de escape de un motor diésel de trabajo liviano de 4 cilindros con 2,7 l de cilindrada durante 20 h. La temperatura de la corriente de escape fue elevada por un DOC de quemador corriente arriba a un estado estable de 750 °C. La muestra 1 se envejeció en forma hidrotérmica durante 12 h en un horno a 800 °C. La muestra 2 se envejeció en forma hidrotérmica durante 5 h en un horno a 750 °C.

Para las pruebas de apagado, cada muestra se colocó corriente abajo en la línea de escape de un motor diésel de riel común de trabajo liviano de 4 cilindros con cilindrada de 2 litros. La concentración de CO, HC, NO_x y NO en la corriente de escape fue de 180 ppm, 18 ppm, (C3 base), 570 ppm y 540 ppm, respectivamente. El flujo de gas en condiciones estándar fue de alrededor de 80 m³/h. La rampa de temperatura fue de 5 K/min. La relación de NO₂/NO_x a 300 °C de temperatura pre CSF se usó para la evaluación. Una relación más baja de NO₂/NO_x a 300 °C se refiere a una formación de NO₂ más baja durante la conducción.

4.5 Procedimiento de prueba. Ruptura de HC y CO

Evaluación de la ruptura de CO y HC: prueba de regeneración de hollín

Es una de las tareas de un filtro de hollín catalizado asegurar un proceso de combustión de hollín limpio mediante la conversión tanto de HC como de CO que se forma durante la regeneración de hollín. La evaluación del CO y HC no deseado se realiza con una prueba de regeneración de hollín.

El filtro de hollín catalizado (CSF) se instaló en un banco de ensayos de motores junto con un catalizador de oxidación de diesel (DOC) que se colocó delante del CSF. El DOC y el CSF se colocaron corriente abajo en la línea de escape de un motor diésel de riel común de 4 cilindros con 2 L de cilindrada. En primer lugar, se acumularon 6 g de hollín/dm³ de CSF en el CSF ejecutando un ciclo de conducción simulado. Luego, el hollín se quemó en el motor al crear una reacción exotérmica sobre el DOC. La inyección de combustible adicional en la cámara de combustión por medio de un sistema de inyección de riel común incrementó la temperatura del escape de 250 °C a 500 °C de entrada al DOC y creó un aumento de la temperatura de 130 °C sobre el DOC. La temperatura del tubo de entrada al CSF de 630 °C se mantuvo durante 10 minutos para quemar el hollín. El flujo de escape se ajustó a 150 m³/h (a 20 °C). La entrada de concentración de HC al CSF fue de 200 ppm (C3 base), la concentración de CO 100 ppm. Durante el proceso de combustión de hollín, se formó CO adicional que el catalizador del CSF también tuvo que convertir. Esta concentración adicional de CO depende de la carga de hollín en el filtro y asciende aquí a un máximo de 700 ppm. Las concentraciones dadas en la Fig. 3. se refieren a una salida de concentración promedio al CSF en el caso de HC y una salida de concentración de CO máxima al CSF.

4.6 Resultados

La relación de NO₂/NO_x a 300 °C durante las muestras de apagado (1) a (3) se muestra en la Fig. 4. La muestra 3 con Pd en la zona posterior y Pt en la zona de entrada muestra por lejos la relación de NO₂/NO_x más baja, con solo 1/4 de la relación en comparación con la muestra 2 e incluso 1/8 de la relación de la muestra 1.

Al mismo tiempo, el filtro de hollín catalizado de la invención conduce a una ruptura de HC que es incluso más baja que las respectivas rupturas de HC de los filtros de hollín catalizados de acuerdo a las muestras 1 y 2, y con una ruptura de CO que es esencialmente la misma que la ruptura de las muestras 1 y 2. En consecuencia, el filtro de hollín catalizado con zonas de la invención con una zona de Pd solamente posterior permite obtener o incluso mejorar ligeramente las características de ruptura de HC y CO del filtro de hollín catalizado de solamente Pt y, simultáneamente, reducir significativamente la relación NO₂/NO_x de la corriente de gas que sale del filtro.

Se observa que, al mismo tiempo, el filtro de hollín catalizado de la invención de la muestra 3, en comparación con las muestras 1 y 2, contiene una cantidad sustancialmente reducida de Pt, una mejora considerable, por ejemplo debido a los altos costos de Pt en comparación con Pd.

REIVINDICACIONES

1. Un filtro de hollín catalizado, que comprende

un sustrato de flujo de pared que comprende un extremo de entrada, un extremo de salida, una longitud axial de sustrato que se extiende entre el extremo de entrada y el extremo de salida, y una pluralidad de pasajes definidos por paredes internas del sustrato de filtro de flujo de pared;

en el que la pluralidad de pasajes comprende pasajes de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y pasajes externos que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto;

en el que las paredes internas de los pasajes de entrada comprenden un recubrimiento de entrada que se extiende desde el extremo de entrada hasta un extremo de recubrimiento de entrada, definiendo así una longitud de recubrimiento de entrada, en el que la longitud del recubrimiento de entrada es x % de la longitud axial del sustrato, con $0 < x \leq 80$; en el que las paredes internas de los pasajes de salida comprenden un recubrimiento de salida que se extiende desde el extremo de salida hasta un extremo del recubrimiento de salida, definiendo así una longitud de recubrimiento de salida, en el que la longitud del recubrimiento de salida es $100-x$ % de la longitud axial del sustrato; en el que la longitud del recubrimiento de entrada define una zona anterior al filtro de hollín catalizado y la longitud del recubrimiento de salida define una zona posterior al filtro de hollín catalizado; en el que el recubrimiento de entrada comprende un catalizador de oxidación que comprende platino (Pt) y opcionalmente paladio (Pd);

en el que el recubrimiento de salida comprende un catalizador de oxidación que comprende Pd y opcionalmente Pt, en el que la concentración de Pt en el recubrimiento de salida es menor que la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada y

en el que la relación en peso de Pt : Pd en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 0:1 a menos de 2:1;

en el que el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida están presentes en el sustrato de flujo de pared en una relación de carga de recubrimiento en el intervalo de 0,5 a 1,5, calculada como relación de la carga del recubrimiento de entrada (en g/l) : carga del recubrimiento de salida (en g/l) .

2. El filtro de hollín catalizado de la reivindicación 1, en el que x está en el intervalo de 20 a 80, preferentemente de 20 a 50.

3. El filtro de hollín catalizado de la reivindicación 1 o 2, en el que la relación de carga de recubrimiento está en el intervalo de 0,75 a 1,25, preferentemente de 0,85 a 1,15, más preferentemente de 0,95 a 1,05.

4. El filtro de hollín catalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la carga del recubrimiento de entrada está en el intervalo de 3 a 61 g/l, preferentemente de 6 a 31 g/l, más preferentemente de 12 a 18 g/l, y en el que la carga del recubrimiento de salida está en el intervalo de 3 a 61 g/l, preferentemente de 6 a 31 g/l, más preferentemente de 12 a 18 g/l.

5. El filtro de hollín catalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en el recubrimiento de entrada, la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de 1:0 a 2,5:1, preferentemente de 1:0 a 2,1:1, más preferentemente de 1:0 a 2:1, preferentemente de 1:0 a menos de 2:1, más preferentemente de 1:0 a 1:1, más preferentemente de 1:0 a menos de 1:1, siendo la relación en peso de Pt : Pd más preferentemente 1:0.

6. El filtro de hollín catalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en el recubrimiento de salida, la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de 0:1 a 1:1, preferentemente de 0:1 a menos de 1:1, en el que más preferentemente la relación en peso de Pt : Pd es 0:1.

7. El filtro de hollín catalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación en peso de la suma de los pesos de Pt y opcionalmente Pd en el recubrimiento de entrada y la suma del peso de Pd y opcionalmente Pt en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 1:6 a 10:1.

8. El filtro de hollín catalizado de la reivindicación 7, en el que la relación en peso de la suma de los pesos de Pt y opcionalmente Pd en el recubrimiento de entrada y la suma de los pesos de Pd y opcionalmente Pt en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 1:6 a 2:1, preferentemente de 1:3 a 1:1.

9. El filtro de hollín catalizado de la reivindicación 8, en el que en el recubrimiento de entrada, la relación en peso de Pt : Pd es 1:0 y la concentración de Pt está en el intervalo de 0,02 a 0,04 g/l, y en el que en el recubrimiento de salida, la relación en peso de Pt : Pd es 0:1 y la concentración de Pd está en el intervalo de 0,02 a 0,11 g/l.

10. El filtro de hollín catalizado de la reivindicación 7, en el que la relación en peso de la suma de los pesos de Pt y opcionalmente Pd en el recubrimiento de entrada y la suma del peso de Pd y opcionalmente Pt en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 2,4:1 a 10:1, preferentemente de 5:1 a 8:1.

11. El filtro de hollín catalizado de la reivindicación 10, en el que en el recubrimiento de entrada, la relación en peso

de Pt : Pd está en el intervalo de 1:0 a 1:1, preferentemente de 1:0 a 0:4, y la concentración de Pt está en el intervalo de 0,18 a 3,53 g/l, preferentemente de 0,35 a 2,12 g/l, más preferentemente de 0,53 a 1,41 g/l, y en el que en el recubrimiento de salida, la relación en peso de Pt : Pd está en el intervalo de 0:1 a 1:1, preferentemente 0:1, y la concentración de Pd está en el intervalo de 0,04 a 0,35 g/l, preferentemente de 0,07 a 0,28 g/l, más preferentemente de 0,14 a 0,21 g/l.

12. El filtro de hollín catalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el catalizador de oxidación comprendido en el recubrimiento de entrada consiste en Pt y opcionalmente Pd y el catalizador de oxidación comprendido en el recubrimiento de salida consiste en Pd.

13. El filtro de hollín catalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida comprenden al menos un material de soporte poroso, en el que el al menos un material de soporte poroso del recubrimiento de entrada se selecciona preferentemente del grupo que consiste en Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 y una mezcla de dos o más de los mismos, y en el que el al menos un material de soporte poroso del recubrimiento de salida se selecciona preferentemente del grupo que consiste en Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , SiO_2 y una mezcla de dos o más de los mismos.

14. El filtro de hollín catalizado de la reivindicación 13, en el que el material de soporte del recubrimiento de entrada es Al_2O_3 , preferentemente gamma- Al_2O_3 , y en el que el material de soporte del recubrimiento de salida es Al_2O_3 preferentemente gamma- Al_2O_3 .

15. El filtro de hollín catalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el sustrato de flujo de pared tiene una porosidad en el intervalo de 38 a 75, determinada de acuerdo con una medición de porosidad de mercurio según DIN 66133, en el que el sustrato de flujo de pared es preferentemente un sustrato de cordierita o un sustrato de carburo de silicio.

16. Un procedimiento de fabricación de un filtro de hollín catalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende

(i) proporcionar un sustrato de flujo de pared, que preferentemente tiene una porosidad en el intervalo de 38 a 75, determinada de acuerdo con una medición de porosidad de mercurio según DIN 66133, en el que el sustrato de flujo de pared es preferentemente un sustrato de cordierita o un sustrato de carburo de silicio, comprendiendo dicho sustrato de flujo de pared un extremo de entrada, y un extremo de salida, extendiéndose una longitud axial del sustrato entre el extremo de entrada y el extremo de salida, y una pluralidad de pasajes definidos por las paredes internas del sustrato de flujo de pared ; en que la pluralidad de pasajes comprende pasajes de entrada que tienen un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y pasajes de salida que tienen un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto;

(ii) aplicar un recubrimiento de entrada a las paredes internas de los pasajes de entrada de manera tal que el recubrimiento de entrada se extiende desde el extremo de entrada hasta un extremo de recubrimiento de entrada por lo que se define una longitud de recubrimiento de entrada, en el que la longitud del recubrimiento de entrada es x % de la longitud axial del sustrato con $0 < x \leq 80$, ajustando así la carga del recubrimiento de entrada hasta un valor predeterminado que está preferentemente en el intervalo de 3 a 61 g/l, comprendiendo dicho recubrimiento de entrada un catalizador de oxidación que comprende platino (Pt) y opcionalmente paladio (Pd);

(iii) antes del punto (ii) o simultáneamente con el punto (ii) o después del punto (ii), aplicar un recubrimiento de salida a las paredes internas de los pasajes de salida de manera tal que el recubrimiento de salida se extiende desde el extremo de salida hasta un extremo del recubrimiento de salida por lo que se define una longitud de recubrimiento de salida, en el que la longitud del recubrimiento de salida es $100-x$ % de la longitud axial del sustrato, ajustando así la carga del recubrimiento de salida hasta un valor predeterminado que está preferentemente en el intervalo de 3 a 61 g/l de manera tal que el recubrimiento de entrada y el recubrimiento de salida están presentes en el sustrato de flujo de pared en una relación de carga de recubrimiento en el intervalo de 0,5:1 a 1,5:1, calculada como relación de la carga del recubrimiento de entrada (en g/l) : carga del recubrimiento de salida (en g/l), comprendiendo dicho recubrimiento de salida un catalizador de oxidación que comprende Pd y opcionalmente Pt, en el que la concentración de Pt en el recubrimiento de salida es menor que la concentración de Pt en el recubrimiento de entrada y en el que la relación en peso de Pt : Pd en el recubrimiento de salida está en el intervalo de 0:1 a menos de 2:1.

17. Un sistema para tratar una corriente de escape de motor diesel, comprendiendo el sistema un conducto de escape en comunicación de fluido con el motor diesel a través de un colector de gases de escape; un filtro de hollín catalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15; y

uno o más de los siguientes en comunicación de fluido con el filtro de hollín catalizado: un catalizador de oxidación de diesel (DOC), un artículo de reducción catalítica selectiva (SCR), un artículo catalítico de reducción y

almacenamiento de NOx (NSR).

18. El sistema de la reivindicación 17, en el que el filtro de hollín catalizado está dispuesto posteriormente al DOC.

5 19. Un procedimiento de tratamiento de una corriente de escape de motor diesel, conteniendo la corriente de escape partículas de hollín, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto la corriente de escape con un filtro de hollín catalizado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, preferentemente después de haber dirigido la corriente de escape a través de un catalizador de oxidación de diesel (DOC), comprendiendo dicho DOC preferentemente un flujo a través del sustrato o un sustrato de flujo de pared.

20. El procedimiento de la reivindicación 19, que además comprende dirigir la corriente de escape resultante del DOC o del filtro de hollín catalizado a través de un artículo de reducción catalítica selectiva (SCR).

10

15

20

25

30

35

Fig. 1

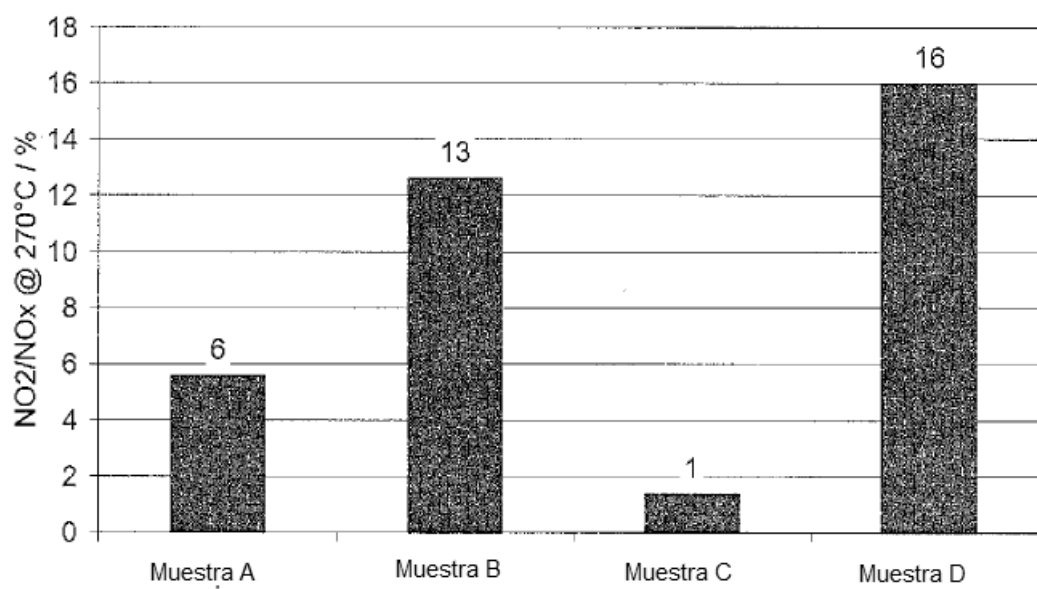


Fig. 2

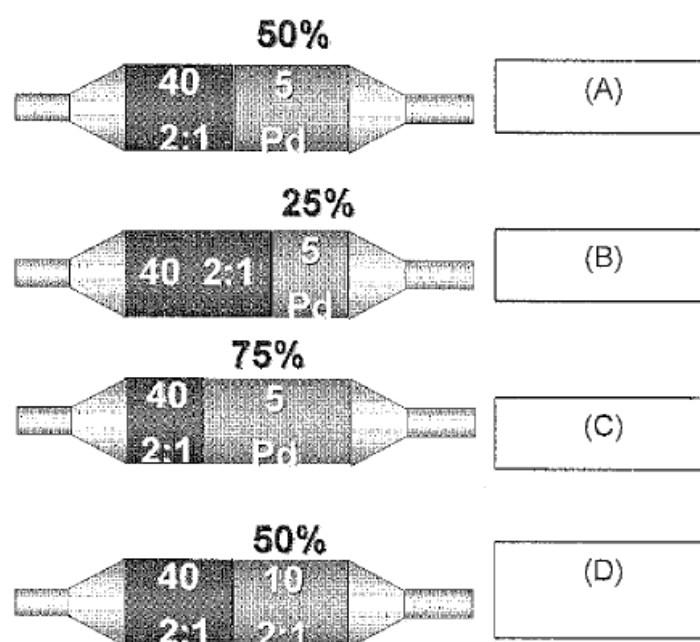


Fig. 3

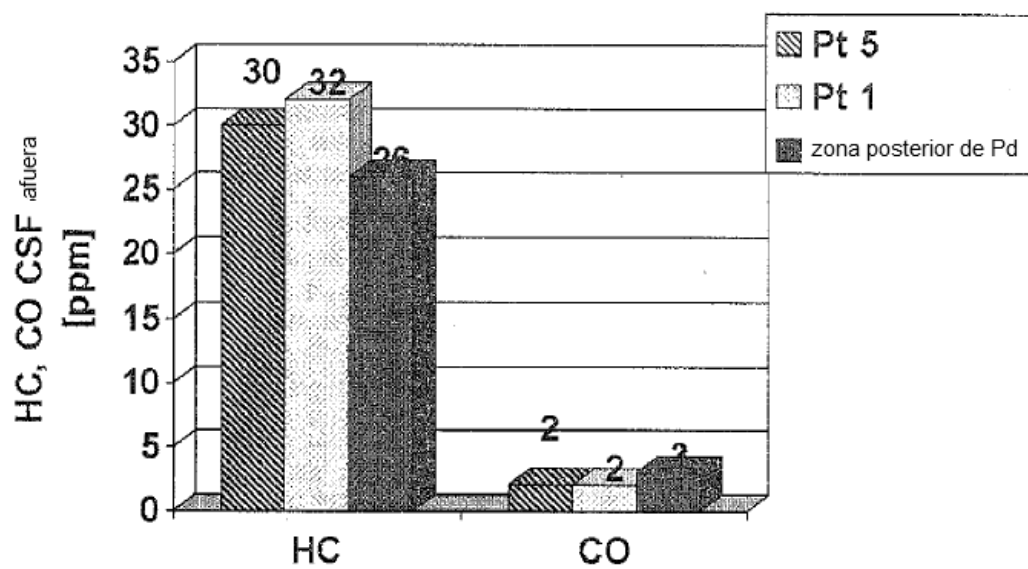


Fig. 4

