



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 503**

51 Int. Cl.:
B01D 53/94 (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00941570 .4**
86 Fecha de presentación : **20.06.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1196234**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.04.2002**

54 Título: **Sistema catalizador para tratar gases de escape de motores diesel y procedimiento.**

30 Prioridad: **02.07.1999 US 345014**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **BASF Catalysts L.L.C.**
101 Wood Avenue
Iselin, New Jersey 08830-0770, US

72 Inventor/es: **Voss, Kenneth, E.;**
Dettling, Joseph, G.;
Roth, Stanley;
Kakwani, Ramesh;
Lui, Yiu, Kwan;
Gorel, Alexander y
Rice, Gary, W.

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 284 503 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

Sistema catalizador para tratar gases de escape de motores diesel y procedimiento.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición catalítica y un procedimiento para usarla para el tratamiento de corrientes de gases como corrientes de escape de motores diesel mediante la oxidación de componentes oxidables, como hidrocarburos y monóxido de carbono, la reducción de los óxidos de nitrógeno de los gases de escape y la
10 reducción de materiales orgánicos volátiles y partículas orgánicas y otros contaminantes antes de ser desechados a la atmósfera.

Antecedentes y técnica relacionada

15 El escape de motores diesel es un material heterogéneo que contiene contaminantes gaseosos como monóxido de carbono ("CO") e hidrocarburos sin quemar ("HC") y óxidos de nitrógeno ("NOx") así como partículas de hollín que comprenden tanto una fracción carbonácea seca y sólida como una fracción orgánica soluble. La fracción orgánica soluble ("SOF") se denomina a veces fracción orgánica volátil ("VOF"), terminología que será usada en la presente memoria descriptiva. La VOF puede existir en un escape diesel en forma de vapor o en forma de un aerosol (gotitas
20 finas de condensado líquido) dependiendo de la temperatura del escape diesel. Adicionalmente, la VOF puede ser adsorbida en la fracción carbonácea sólida.

Un procedimiento de protección contra la contaminación se refiere a la filtración del material en forma de partículas de los gases de escape de motores diesel usando un filtro que puede estar catalizado. Un filtro descrito en la técnica
25 es un filtro de flujo por las paredes. Estos filtros de flujo por las paredes pueden comprender catalizadores sobre o en el interior del filtro para filtrar y quemar la materia en forma de partículas filtrada. Una construcción común es una estructura alveolar de múltiples canales que tiene los extremos de canales alternados en los lados en dirección ascendente y dirección descendente de la estructura alveolar taponada. Esto da lugar a un modelo de tipo tablero de
30 ajedrez en cada extremo. Los canales taponados en el extremo en dirección ascendente o de entrada están abiertos en la dirección descendente o de extremo de salida. Esto permite que el gas entre en los canales abiertos en dirección ascendente fluya a través de las paredes porosas y salga a través de los canales que tienen extremos abiertos en dirección descendente. El gas que va a ser tratado pasa al interior de la estructura catalítica a través del extremo
35 abierto en dirección ascendente de un canal y se evita que salga por el extremo taponado en dirección descendente del mismo canal. La presión del gas obliga al gas a pasar a través de las paredes estructurales porosas, en canales cerrados en el extremo en dirección ascendente y abiertos en el extremo en dirección descendente. Estas estructuras son descritas principalmente para filtrar partículas de la corriente de gases de escape. A menudo las estructuras tienen catalizadores en el sustrato que aumentan la oxidación de las partículas. Las patentes típicas que describen estas estructuras catalíticas incluyen las patentes de EE.UU. n° 3.904.551; 4.329.162; 4.340.403; 4.364.760; 4.403.008; 4.519.820; 4.559.193; y 4.563.414.

40 Los catalizadores de oxidación que comprenden un metal del grupo del platino dispersado en un soporte de óxido metálico refractario son conocidos para ser usados en el tratamiento del escape de motores diesel con el fin de convertir los contaminantes gaseosos tanto de HC como de CO y las partículas, es decir, las partículas de hollín, catalizando la oxidación de estos contaminantes a dióxido de carbono y agua.

45 La patente de EE.UU. n° 4.510.265 describe un filtro de partículas de escape diesel auto-limpiador que contiene una mezcla catalítica de un metal del grupo del platino y vanadato de plata, cuya presencia se describe que disminuye la temperatura a la que se inicia la ignición y la incineración de la materia en forma de partículas. Se describe que los filtros incluyen estructuras alveolares (monolitos) de paredes porosas o estructuras espumadas, a cuyo través de los
50 cuales pasan los gases de escape con una caída de presión mínima. Se describe que los filtros útiles están hechos de materiales cerámicos, generalmente cerámicas cristalinas o vítreas, cristales, metales, cementos, resinas o polímeros orgánicos, papeles, telas textiles y sus combinaciones.

55 La patente de EE.UU. n° 5.100.632 describe también un filtro de partículas de escape diesel catalizado y un procedimiento para suprimir los depósitos del gas de escape de un motor diesel. El procedimiento incluye hacer pasar los gases de escape a través de un filtro catalizado que tiene paredes porosas, en donde las paredes tienen sobre las mismas, como catalizador, una mezcla de un metal del grupo del platino y un metal alcalinotérreo. Se describe que la mezcla catalítica sirve para disminuir la temperatura a la que se inicia la ignición de la materia en forma de partículas recogida.

60 La patente de EE.UU. n° 4.902.487 se dirige a un procedimiento en el que el gas de escape diesel se hace pasar a través de un filtro para separar del mismo las partículas antes del desecho. Las partículas depositadas en el filtro son quemadas. Según la descripción, la materia en forma de partículas es quemada con un gas que contiene NO₂. Se describe que el NO₂ es catalíticamente generado en el gas de escape antes de hacerlo pasar en dirección descendente
65 hacia el filtro en el que es atrapada la materia en forma de partículas diesel. El oxidante NO₂ sirve para quemar eficazmente la materia en forma de partículas recogida a una temperatura baja, y por tanto reducir la presión diferencial normalmente provocada por el depósito de partículas en el filtro. Se describe que debe haber suficiente NO₂ en el gas alimentado al filtro para quemar eficazmente el hollín de materias carbonadas depositadas y materias similares en

ES 2 284 503 T3

forma de partículas. Se describe que son útiles los catalizadores que se conoce que forma NO₂ a partir de NO. Estos catalizadores se describe que incluyen metales del grupo del platino como Pt, Pd, Ru, Rh o sus combinaciones, y óxidos de metales del grupo del platino. El filtro en dirección descendente puede ser cualquier filtro convencional. En una realización específica, un monolito cerámico de tipo alveolar está revestido con una capa de recubrimiento de alúmina que porta un catalizador de Pt. Un filtro en forma de partículas está en dirección descendente del monolito. El material carbonáceo en forma de partículas se describe que es quemado a una temperatura generalmente del orden de 375°C a 500°C. El documento EP 0.835.684 A2 describe un sistema en el que el catalizador en dirección ascendente está seguido de un monolito de flujo interior, catalizado en dirección descendente. Aunque la patente de EE.UU. n° 4.902.487 describe las ventajas de preparar NO₂, la patente EE.UU. 5.107.007 expone la supresión del NO₂ debido al hecho de que la toxicidad del NO₂ sobre pasa la del NO.

La patente de EE.UU. n° 4.714.694 describe composiciones catalíticas de óxido de cerio estabilizadas con alúmina. Se describe un procedimiento para preparar un material que incluye impregnar óxido de cerio en bruto o precursor de óxido de cerio en bruto con un compuesto de aluminio y calcinar el óxido de cerio impregnado para proporcionar una óxido de cerio estabilizada con aluminio. La composición comprende adicionalmente uno o más componentes catalíticos del grupo del platino dispersados en la misma. El uso de óxido de cerio en bruto como un soporte catalítico para catalizadores de metales del grupo del platino distintos de rodio es descrito también en la patente de EE.UU. n° 4.727.052 de C. Z. Wan, *et al.* y en la patente de EE.UU. n° 4.708.946 de Ohata, *et al.*

La patente de EE.UU. n° 5.597.771 describe el uso de óxido de cerio en composiciones catalíticas en forma en bruto, como un material en forma de partículas, y en contacto íntimo con los diversos componentes de la composición catalítica. El contacto íntimo puede ser realizado combinando un componente que contenga óxido de cerio con al menos algunos de los otros componentes, como una sal de cerio soluble. Tras la aplicación de calor, como mediante calcinación, la sal de cerio se convierte en óxido de cerio.

Las patentes de EE.UU. n° 4.624.940 y 5.057.483 se refieren a partículas que contiene óxido de cerio-óxido de circonio. Se encuentra que el óxido de cerio puede ser dispersada homogéneamente por toda la matriz de óxido de circonio hasta un 30 por ciento en peso del peso total del material compuesto de óxido de cerio-óxido de circonio para formar una solución sólida. Un material compuesto en forma de partículas de óxido de cerio-óxido de circonio conjuntamente formado (por ejemplo, conjuntamente precipitado) puede mejorar la utilidad del óxido de cerio en partículas que contienen una mezcla de óxido de cerio-óxido de circonio. El óxido de cerio proporciona la estabilización del óxido de circonio y actúa también como un componente de almacenamiento de oxígeno. La patente 5.057.483 describe que el neodimio y/o el itrio pueden ser añadidos al material compuesto de óxido de cerio-óxido de circonio para modificar las propiedades resultantes del óxido en la medida deseada.

La patente de EE.UU. n° 5.491.120 describe catalizadores de oxidación que contienen óxido de cerio y un segundo óxido metálico en bruto que puede ser uno o más de óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de cerio-óxido de circonio, sílice, alúmina-sílice y alfa-alúmina.

La patente de EE.UU. n° 5.627.124 describe catalizadores de oxidación que contienen óxido de cerio y alúmina. Se describe que cada uno tienen un área superficial de al menos aproximadamente 10 m²/g. La relación en peso de óxido de cerio a alúmina se describe que es de 1,5:1 a 1:1,5. Se describe adicionalmente que se incluye opcionalmente platino. La alúmina se describe que es preferentemente alúmina activada. La patente de EE.UU. n° 5.491.120 describe catalizadores de oxidación que contienen óxido de cerio y un segundo óxido metálico en bruto que puede ser uno o más de óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de cerio-óxido de circonio, sílice, alúmina-sílice y alfa-alúmina.

La técnica anterior muestra también un conocimiento del uso de zeolitas incluidas zeolitas ácidas y zeolitas dopadas con metales, para tratar escapes diesel. La patente europea 0.499.931 B1 se dirige al uso de un catalizador para reducir la cantidad y/o el tamaño de partículas y gases de escape de motores diesel. Este catalizador se caracteriza por usar zeolitas como faujasita, pentasil o mordenita con propiedades ácidas para craquear hidrocarburos de cadena larga y aromáticos. Esta patente reivindica la prioridad de la patente alemana DE 4105534 C2 que describe el uso de zeolitas ácidas para craquear hidrocarburos de cadena larga. Adicionalmente, los documentos DE 4226112 A1 y DE 4226112 A1 son patentes que describen también el uso de zeolitas ácidas. En el documento DE 4226111 A1, se describen zeolitas de metales nobles y ácidas como una composición para usar el catalizador en la reducción de masa y/o tamaño de las partículas. El documento DE 4226112 A1 describe composiciones que usan un óxido de metal de transición y una zeolita ácida por razones similares. La patente de EE.UU. n° 5.330.945 describe un tratamiento catalítico de partículas de escape diesel. Esta composición incluye una zeolita que tiene cationes intercambiables en sitios catiónicos en combinación con sílice y partículas muy finas de metal catalítico. El objetivo, nuevamente en este caso, es permitir la penetración de los hidrocarburos que van a ser craqueados y oxidados.

El documento WO 94/22564 describe una composición catalítica para tratar gases de escape diesel que incluye óxido de cerio y opcionalmente alúmina así como beta-zeolita. Se emplea un metal del grupo del platino para favorecer la oxidación de CO y HC mientras se limita la conversión de SO₂ en SO₃.

El documento WO 94/1926 titulado "catalizador de oxidación que contiene zeolita mejorado y procedimiento de uso" describe composiciones catalíticas para tratar una corriente de escape de motores diesel que contiene una fracción orgánica volátil. Una composición catalítica comprende un soporte refractario, en el que se dispone un revestimiento de un material catalítico que comprende una cantidad catalíticamente eficaz de óxido de cerio que tiene un área

ES 2 284 503 T3

superficial de BET de al menos aproximadamente 10 m²/g y una cantidad catalíticamente eficaz de una zeolita. Es conocido también emplear óxido de cerio y alúmina como un soporte para un metal del grupo del platino como un catalizador para escapes dual. La zeolita puede estar dopada con un metal del grupo del platino. En esta composición la zeolita es empleada para que sirva tanto para catalizar la oxidación de la VOF como para craquear las moléculas mayores de VOF y, durante un período de funcionamiento a temperatura relativamente baja, para atrapar hidrocarburos de fase gaseosa en los poros de la zeolita. Si la zeolita ha sido dopada con uno o más metales catalíticos o hidrógeno, los hidrocarburos de la fase gaseosa atrapada son puestos en contacto íntimo con los cationes catalíticamente activos que facilitan la oxidación de los hidrocarburos.

Las referencias de interés incluyen también Feeley, *et al.*, ABATEMENT OF NOX FROM DIESEL ENGINES; STATUS AND TECHNICAL CHALLENGES, SAE n° 950747; M. Iwamoto, *et al.*, JSAE (Japón) Review, 16, pag. 21-25 (1995); y Burch, *et al.*, "AN INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO ON VARIOUS METAL/ZSM-5 CATALYSTS: REACTION OF H₂/NO MIXTURES" Catal. Lett., 27, pag. 177-186 (1999).

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento y un artículo relacionado para tratar una corriente de escape de motores diesel que contiene óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos gaseosos y materia en forma de partículas. El procedimiento comprende poner en contacto la corriente con una composición catalítica en dirección ascendente que comprende un componente de zeolita ácida para reducir el tamaño y cantidad de la materia en forma de partículas. Un componente catalítico útil comprende una combinación de un componente de cerio y el componente de zeolita. La corriente se puede hacer pasar seguidamente desde la composición catalítica en dirección ascendente hasta un filtro en forma de partículas colocado en dirección descendente desde la composición catalítica en dirección ascendente.

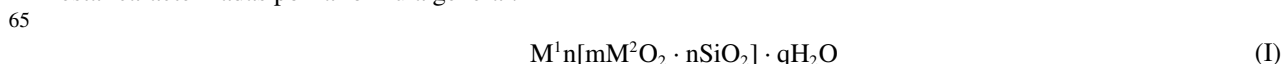
El componente catalítico en dirección ascendente puede comprender adicionalmente un componente de catalizador de metal noble para reducir al menos parte de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno, en presencia del componente de metal noble, y oxidar parte de los hidrocarburos y monóxido de carbono.

El artículo de la presente invención comprende un motor diesel que tiene una salida de escape. Hay un conducto con la salida de escape que define el extremo en dirección ascendente del de conducto escape. El conducto se extiende hasta la salida del tubo de escape. La composición catalítica en dirección ascendente está en el conducto de escape y el filtro en forma de partículas está en el conducto de escape en dirección descendente desde la composición catalítica en dirección ascendente. La composición catalítica en dirección ascendente puede estar en un soporte adecuado colocado en un recipiente o "bote" en dirección ascendente. El filtro en dirección descendente puede estar colocado en un recipiente o bote separado en dirección descendente desde la composición catalítica en dirección ascendente. En una realización alternativa, la composición catalítica en dirección ascendente en un soporte adecuado puede estar colocada en el mismo bote que el filtro en dirección descendente.

La presente invención puede reducir el tamaño y la cantidad de materia en forma de partículas cuando la composición contiene solo una cantidad menor o esencialmente nada de componente catalítico de metal noble. Esto se realiza mediante el uso, en la composición catalítica en dirección ascendente, de al menos un componente catalítico en dirección ascendente seleccionado entre el grupo que consiste esencialmente en un componente de cerio y un componente de zeolita. El catalizador en dirección ascendente puede estar colocado en forma de una capa de recubrimiento en un soporte de flujo interior colocado en dirección ascendente del filtro. El catalizador en dirección ascendente acumula poca materia en forma de partículas y reduce el tamaño y la cantidad de materia en forma de partículas que va hacia el filtro en dirección descendente.

El filtro en dirección descendente es preferido que sea un filtro catalítico, preferentemente un filtro catalizado de flujo por las paredes. El catalizador del filtro en el filtro en dirección descendente puede estar diseñado para eliminar catalíticamente la materia mediante procedimientos como oxidación catalítica. El uso del catalizador en dirección ascendente de la presente invención se ha encontrado que reduce significativamente la temperatura de punto de equilibrio (descrita con posteridad) del filtro catalizado. El catalizador del filtro comprende al menos un material catalíticamente activo como es conocido en la técnica, y de los catalizadores de filtros preferidos al menos hay un material catalíticamente activo que comprende componentes metálicos seleccionados entre componentes de cerio, componentes de zeolitas, y componentes de metales del grupo del platino. Preferentemente, el catalizador del filtro comprende una composición basada en catalizadores de filtros de oxidación de metales nobles. Los componentes útiles de los metales nobles para el catalizador del filtro incluyen al menos un componente de metal del grupo del platino seleccionado entre platino, paladio, rodio, iridio y sus mezclas, y los más preferidos son platino, paladio o rodio.

Las zeolitas útiles como el componente catalítico en dirección ascendente, así como en el filtro catalizado, pueden estar caracterizadas por la fórmula general:



ES 2 284 503 T3

en la cual

M^1 es un equivalente de un catión intercambiable correspondiente en número al componente M^2 ;

5 M^2 es un elemento trivalente que, junto con el Si, forma la estructura oxídica de la zeolita;

n/m es la relación de SiO_2 a M^2O_2 y

q es la cantidad de agua absorbida.

10

M^2 puede comprender al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Al, B, Ga, In, Fe, Cr, V, As y Sb y M^1 se puede seleccionar entre el grupo constituido por hidrógeno y al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ta, W, Re, Pt, Pd, y Rh.

15

En realizaciones específicas, M^1 se puede seleccionar entre el grupo constituido por hidrógeno y al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Rh y Pt. M^2 puede comprender al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Al, B, Ga, In, Fe, Cr, y M^1 se selecciona entre el grupo que constaste en hidrógeno y al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Rh y Pt. M^2 es preferentemente Al.

20

Las zeolitas preferidas incluyen beta, faujasitas, pentasilos y mordenitas y las zeolitas útiles son zeolita beta, ZSM-5 y zeolita Y.

25

En otras realizaciones específicas, hasta un 100% del M^1 puede comprender ion de hidrógeno. En una realización preferida las zeolitas son ácidas. Estas zeolitas son de los tipos anteriormente mencionados, en las que al menos parte de los cationes metálicos han sido sustituidos con iones de hidrógeno. Preferentemente un 50-100%, de forma particularmente preferida 80-100% de todos los metales M^1 pueden estar sustituidos con iones de hidrógeno.

30

Una ventaja de una realización específica es que no tiene esencialmente ningún metal noble en el catalizador en la composición catalítica en dirección ascendente. En esta realización, M^2 comprende un metal trivalente y M^1 no comprende sustancialmente ningún metal noble.

35

Una composición catalítica en dirección ascendente útil y preferida comprende un componente de cerio. Una realización útil del componente de cerio comprende óxido de cerio, que puede estar en una forma adecuada, preferentemente en una forma en bruto (descrita con posterioridad).

40

El catalizador en dirección ascendente puede comprender otros diversos componentes que incluyen al menos un compuesto seleccionado entre alúmina, óxido de titanio, óxido de circonio, óxidos de metales alcalinotérreos, óxido de tierras raras y óxidos de metales de transición. La composición catalítica en dirección ascendente puede comprender un componente de soporte como un óxido refractario que se puede seleccionar entre componentes que contienen óxido de titanio, óxido de circonio y sílice. Opcionalmente, al menos un componente de metal noble está colocado sobre el componente del soporte. Los componentes de metales nobles útiles para el catalizador en dirección ascendente incluyen al menos un componente metálico del grupo del platino seleccionado entre platino, paladio, rodio, iridio y sus mezclas, y los más preferidos son platino, paladio y rodio.

45

La composición catalítica en dirección ascendente puede comprender adicionalmente al menos un componente metálico de base separado de la zeolita. El metal de base puede comprender un óxido seleccionado entre el grupo constituido por alúmina, óxido de titanio y óxido de circonio y es preferida la alúmina.

50

Las composiciones catalíticas citadas están soportadas en un soporte de catalizadores, también denominado sustrato. Los soportes preferidos útiles para soportar la composición catalítica en dirección ascendente pueden ser seleccionados entre sustratos de flujo interior, de espuma y de malla. El soporte en dirección ascendente más preferido es un soporte de flujo interior que es preferentemente metálico o cerámico refractario y tiene una pluralidad de pasos del flujo de escape paralelos, que se extienden en su interior y están definidos por paredes los pasos en las que está aplicada como revestimiento la composición catalítica en dirección ascendente. Los filtros útiles incluyen: filtros de flujo por las paredes, filtros de espuma, filtros de fibras enrolladas, fieltro de fibra cerámica, filtros tricotados o tejidos y filtros de malla, y los preferidos son los filtros de flujo por las paredes.

55

Breve descripción de los dibujos

60

La figura 1 es una vista esquemática del artículo de la presente invención.

La figura 2 es una vista seccional de una parte de una pared de malla alveolar de flujo por las paredes.

65

La figura 3 es una vista esquemática en perspectiva de una malla alveolar catalítica de flujo por las paredes.

La figura 4 es una vista parcial y seccional del elemento que muestra los canales taponados alternados.

ES 2 284 503 T3

La figura 5 representa gráficos de las temperaturas de punto de equilibrio (°C) frente a la velocidad del motor del ejemplo 1.

Las figuras 6 y 7 presentan gráficos de conversión de NO en NO₂ frente a las temperaturas de los gases de escape (°C) de los ejemplos 2-4.

Descripción de las realizaciones preferidas

La presente invención se refiere a un artículo que comprende un catalizador en dirección ascendente y un filtro en dirección descendente, preferentemente catalizado, y un procedimiento relacionado que es eficaz para tratar el escape de motores diesel, particularmente con respecto para reducir el contenido total de materias en forma de partículas y los hidrocarburos gaseosos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NOx) del escape.

El componente de materias carbonáceas en forma de partículas (“hollín”) del escape de motores diesel se conoce, como se expuso anteriormente, que está comprendido por partículas carbonáceas relativamente secas y una fracción orgánica volátil (“VOF”) que comprende hidrocarburos de peso molecular elevado, normalmente de más de C₉, y que varía habitualmente en el intervalo de C₁₂-C₅₀, que resultan del combustible diesel sin quemar o parcialmente quemado y el aceite lubricante. La VOF está presente en el escape diesel en forma de una fase de vapor o una fase líquida, o ambas, dependiendo de la temperatura del escape. Adicionalmente, la VOF puede ser adsorbida en la fracción carbonácea sólida.

Con el fin de reducir la materia total en forma de partículas desechada, la fracción orgánica volátil, o al menos una parte de la misma, debe ser oxidada a CO₂ y H₂O inocuos poniéndolas en contacto con un catalizador de oxidación bajo condiciones de reacción adecuadas. Los contaminantes gaseosos que incluyen HC, CO y NOx deben ser catalíticamente tratados. Los hidrocarburos gaseosos (normalmente hidrocarburos que contienen C₂ a C₆) pueden ser oxidados a CO₂ y H₂O, y los óxidos de nitrógeno pueden ser reducidos para formar nitrógeno (N₂).

El artículo de la presente invención, cuando es empleado como un catalizador de tratamiento de escapes diesel, es eficaz para efectuar una reducción de las materias totales en forma de partículas, y es capaz también especialmente con la adición de un componente metálico del grupo del platino y/o otros metales catalíticos como se describe con posterioridad, de proporcionar la ventaja añadida de oxidar una parte de HC y CO y reducir una parte del NOx contenido en el componente gaseoso del escape de motores diesel. Esto se realiza mientras se minimiza la producción de NO₂ en el catalizador en dirección ascendente. El las realizaciones preferidas, se produce o poco o nada de NO₂ en el sistema como consecuencia del catalizador en dirección ascendente, mientras que al mismo tiempo se consigue una temperatura de punto de equilibrio inferior.

Definiciones

Como se usan en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, los siguientes términos deben tener los significados indicados.

La expresión “alúmina activada” tiene su significado habitual de una alúmina de área superficial BET elevada, que comprende principalmente una o más γ -, θ -, o δ -alúminas (gamma, teta y delta).

“Temperatura de punto de equilibrio (BPT)” significa la temperatura de entrada del gas de escape a un filtro catalizado a la que la cantidad de materia en forma de partículas, que fluye en un filtro catalizado en forma de partículas es igual a la cantidad de materia en forma de partículas, que es convertida en componentes que no están en forma de partículas en el filtro catalizado. Es decir, la velocidad de quemado de materia en forma de partículas en el filtro es igual a la velocidad de acumulación de materia en forma de partículas en el filtro. Dicho de otro modo, es la temperatura a la que el filtro catalizado no acumula materia en forma de partículas o es “auto-generante”. La BPT puede estar relacionada con la caída de presión (ΔP) a través del filtro a lo largo del tiempo.

“Área superficial BET” tiene su significado habitual de hacer referencia al procedimiento de Brunauer, Emmett y Teller para determinar el área superficial mediante adsorción de N₂. Salvo que se establezca específicamente otra cosa, todas las referencias en la presente memoria descriptiva al área superficial de un componente de óxido de cerio, alúmina u otro se refieren al área superficial BET.

“En bruto”, como se refiere en la presente memoria descriptiva o en las reivindicaciones con respecto a que el óxido de cerio o alúmina están en forma “en bruto” significa que el óxido de cerio o alúmina están presentes en forma de partículas discretas (que pueden ser y habitualmente son, de un tamaño muy pequeño, por ejemplo, 10 a 20 micrómetros de diámetro o incluso más pequeñas) en oposición a ser dispersada en forma de solución en otro componente. Por ejemplo, la estabilización térmica de partículas de óxido de cerio (óxido de cerio en bruto) con alúmina como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.714.694, da lugar a que la alúmina sea dispersada en las partículas de óxido de cerio y no proporcione la alúmina dispersada en forma “en bruto”, es decir, como partículas discretas de alúmina.

ES 2 284 503 T3

“Cantidad catalíticamente eficaz” significa que la cantidad de material presente es suficiente para afectar a la velocidad reacción de la oxidación o reducción de contaminantes en el gas de escape que está siendo tratado.

5 “Dopado” se usa para referirse a una zeolita que está siendo dopada con un metal o hidrógeno, y los términos “dopar” o “dopado” usados en el mismo contexto significan que el resto de metal o hidrógeno es incorporado en los poros de la zeolita, de forma distinta a cuando son dispersados en la superficie de la zeolita, pero no hasta cualquier grado significativo en los poros de la zeolita. El dopado de una zeolita se lleva a cabo preferentemente mediante técnicas conocidas de intercambio iónico en las que una zeolita es repetidamente inundada con una solución que contiene cationes metálicos (o un ácido para proporcionar iones de hidrógeno), o los poros de la zeolita son inundados con esta solución. Sin embargo, los términos definidos incluyen cualquier técnica adecuada para incorporar un resto catalítico, por ejemplo, uno o más metales como iones o especies que contienen metales neutros o iones de hidrógeno en los poros de la zeolita, especialmente mediante intercambio o sustitución de cationes de la zeolita.

15 “Velocidad espacial horaria de gases” (GHSV) es el flujo volumétrico de gases en condiciones estándar (1 atm, temperatura ambiente de 300 grados Kelvin) dividido por el volumen del reactor, que es el volumen total de catalizador que incluye el soporte, sobre una base horaria. Por ejemplo, para un soporte de tipo alveolar, se usa el volumen total de la estructura alveolar.

20 “Temperatura de entrada” significa la temperatura del gas de escape, gas del ensayo u otra corriente que este siendo tratada inmediatamente antes del contacto inicial del gas de escape, gas del ensayo u otra corriente con una unidad de tratamiento como un componente catalítico o un filtro.

25 “Capa de recubrimiento” se refiere a un revestimiento fino y adherente de un material, como el material catalítico de la presente invención, dispuesta en las paredes que forman los pasos paralelos del flujo de gas de un soporte, que está hecho normalmente de un material refractario como cordierita u otro óxido o mezcla de óxidos, o un acero inoxidable.

30 Cuando las composiciones son aplicadas como un revestimiento a un sustrato de soporte monolítico, los “contenidos de las capas de recubrimiento” se refieren a las proporciones de ingredientes convencionalmente expresadas en gramos de material por centímetro cúbico del catalizador y el sustrato, con la excepción de que los componentes de metales nobles son convencionalmente expresados en forma de gramos de material por centímetro cúbico de catalizador y sustrato. Esta medición se acomoda a los diferentes tamaños de las celdas de paso de flujo de gas en los diferentes sustratos de soportes monolíticos. Los componentes de metales del grupo del platino están basados en el peso del metal del grupo del platino.

35 *Artículo*

Una realización preferida del artículo de la presente invención se comprenderá haciendo referencia a las figuras 1-4.

40 El artículo de la presente invención comprende un motor diesel 10 que tiene una salida 12 de gases de escape. Hay un conducto 14 de escape con la salida 12 de escape que define el extremo en dirección ascendente del conducto 14 de escape. El conducto se extiende hasta la salida del tubo de escape. La composición catalítica 16 en dirección ascendente está colocada preferentemente en un soporte. El soporte puede estar dispuesto en un recipiente (bote) 16' en dirección ascendente en el conducto 14 de escape. El filtro 18 en forma de partículas está en el conducto 14 de escape en dirección descendente de la composición catalítica 14 en dirección ascendente. El filtro 18 en forma de partículas en dirección descendente puede estar colocado en un recipiente separado 18' en dirección descendente o puede formar la composición catalítica 16 en dirección ascendente. En una realización alternativa, la composición catalítica 16 en dirección ascendente en un soporte adecuado puede estar colocada en el mismo bote que el filtro 18 en dirección descendente. Hay un tubo de escape 20 en comunicación con la salida con el filtro 18 en forma de partículas.

50 El soporte catalítico 16' en dirección ascendente es una estructura alveolar de flujo interior que puede estar hecha de un material cerámico o metálico. Haciendo referencia a la figura 2, la estructura alveolar 30 de flujo interior tiene una pluralidad de canales 32. La estructura alveolar tiene un extremo de entrada 34 y un extremo de salida 36. Preferentemente, cada canal 32 está abierto en el lado de entrada 34 y abierto en el lado de salida 36. Los gases que pasan a través de la estructura alveolar indicada mediante la flecha 38 entran a través del extremo de entrada 34 y salen por el extremo de salida 36. Los gases pasan a través de los canales 12. Los canales tienen paredes 40 de los canales. Las paredes 40 de los canales están revestidas con una capa de composición catalítica 42 aplicada, como se cita con posterioridad. La composición catalítica está preferentemente en cada lado de las paredes 40 de los canales, de forma que cada canal de la estructura alveolar está revestido con catalizador.

60 Un filtro 18 en forma de partículas preferido en dirección descendente es un filtro 30 de flujo por las paredes como se ilustra en las figuras 3 y 4. Los canales alternados son taponados en la entrada con tapones de entrada 58 y en la salida con tapones de salida 60, para formar modelos de tablero de ajedrez opuestos en la entrada 54 y la salida 56. Una corriente gaseosa 62 entra a través de la entrada 64 de canal sin taponar, es detenido por el tapón de salida 56 y se difunde a través de las paredes 53 de los canales hasta el lado de la salida 46. El gas no puede regresar al lado de la entrada de las paredes 33 debido a los tapones 58 de la entrada. Las paredes 53 de los lados de la entrada pueden estar revestidas con una composición catalítica porosa.

ES 2 284 503 T3

Composición catalítica en dirección ascendente

La composición catalítica en dirección ascendente comprende un componente de zeolita ácida para reducir la cantidad de la materia en forma de partículas. Un componente catalítico útil comprende una combinación de un componente de cerio y el componente de zeolita.

La composición catalítica en dirección ascendente de la presente invención, cuando es usada con un sustrato como un monolito de tipo alveolar de flujo interior, tiene preferentemente un contenido de capa de recubrimiento de 0,0305 a 0,305 g/cm³ y más preferentemente 0,00305 a 0,183 g/cm³.

Componentes de cerio

La composición catalítica en dirección ascendente de la presente invención puede contener un componente de cerio, preferentemente óxido de cerio (óxido de cerio). El componente de cerio puede estar presente en una cantidad de al menos 5% en peso y preferentemente al menos 10% en peso y más preferentemente al menos 15% en peso de la composición catalítica en dirección ascendente. Los intervalos útiles incluyen de 5 a 80 preferentemente 25 a 75 y más preferentemente 40 a 60% en peso del componente de cerio, basado en la composición catalítica en dirección ascendente.

El componente de cerio puede ser incluido mediante procedimientos de dispersión conocidos en la técnica. Estos procedimientos pueden incluir la impregnación de componentes de cerio solubles en agua en los componentes de la composición en dirección ascendente, impregnando el componente de cerio en un componente de soporte, formando preferentemente una capa de la composición en un sustrato adecuado, secando y calcinado la mezcla resultante en aire para dar lugar a una capa de catalizador que contiene óxido de cerio en contacto con los componentes de la composición. Normalmente, la impregnación supone que hay sustancialmente suficiente líquido para llenar los poros del material que está siendo impregnado. Ejemplos de componentes de cerio solubles o dispersables en agua que pueden ser usados incluyen, pero sin limitación, sales solubles en agua y/o dispersiones coloidales de acetato de cerio, nitrato de cerio, etc. La patente de EE.UU. n° 4.189.404 describe la impregnación de una composición de soporte basada en alúmina con nitrato de cerio.

Alternativamente, el componente de cerio puede estar en la forma de cerio en bruto. La forma de cerio en bruto supone que el óxido de cerio y/o el praseodimio están presentes en forma de partículas discretas que pueden ser tan pequeñas como de 1 a 15 micrómetros de diámetro o más pequeñas, en oposición a las que son dispersadas en solución como en la primera capa. Una descripción y el uso de estos componentes en bruto se presenta en la patente de EE.UU. n° 4.714.694, incorporada como referencia a la presente memoria descriptiva. Como se indica en la patente de EE.UU. n° 4.727.052, también incorporada como referencia, la forma en bruto significa que las partículas de óxido de cerio son mezcladas con partículas de alúmina activada, de forma que el óxido de cerio está presente en forma sólida o en bruto opuestamente, por ejemplo, a la impregnación de partículas de alúmina con una solución de un compuesto de óxido de cerio que, tras una calcinación, es convertido en óxido de cerio dispuesta en las partículas de alúmina.

Los componentes de cerio útiles incluyen materiales compuestos de óxido de cerio y óxido de circonio y diversos componentes de tierras raras. Se hace referencias a las patentes de EE.UU. n° 4.624.940 y 5.057.483 que se refieren a partículas que contienen óxido de cerio-óxido de circonio. El óxido de cerio puede ser dispersada homogéneamente por toda la matriz de óxido de circonio hasta un 50 por ciento en peso del peso total del material compuesto de óxido de cerio-óxido de circonio para formar una solución sólida. Un material en forma de partículas de óxido de óxido de cerio-óxido de circonio conjuntamente formado (por ejemplo, conjuntamente precipitado) puede aumentar la utilidad del óxido de cerio en partículas que contienen una mezcla de óxido de cerio-óxido de circonio. La patente 5.057.483 describe que el neodimio y/o itrio pueden ser añadidos a la materia compuesta de óxido de cerio-óxido de circonio para modificar las propiedades del óxido resultante en la medida deseada. Los componentes de cerio útiles pueden contener óxido de cerio, óxido de circonio, neodimia y praseodimio como las materias compuestas, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.898.014.

El uso de un catalizador que contiene cantidades bajas de óxido de cerio hasta aproximadamente 40% en peso y, específicamente, en una cantidad de 1 a aproximadamente 25% en peso, y más específicamente 2 a 20% en peso y todavía más específicamente 2 a 15% en peso, basado en el peso el catalizador en dirección ascendente del óxido de cerio en una composición en dirección ascendente, da lugar a una formación mínima o esencialmente nula de NO₂ en el gas de escape a temperaturas hasta aproximadamente 400°C. El uso de óxido de cerio desde aproximadamente 2 a 10% en peso da lugar a una formación esencialmente nula de NO₂ a temperaturas de entrada del gas de escape de hasta 400°C. Inesperadamente, se ha encontrado que el uso de más de 40% en peso del componente de cerio basado en la composición catalítica en dirección ascendente dio lugar a una formación de cantidades menores de NO₂. Se hace referencia a los ejemplos 4 y 5, que usando óxido de cerio en una cantidad de aproximadamente 45% en peso dieron lugar a una formación de una cantidad menor de NO₂, como se indica en los ejemplos. Como se indicó en la sección de antecedentes, puede ser deseable evitar la producción de NO₂. Sin embargo, bajo ciertas circunstancias, también escritas en la sección de Antecedentes, se describe que puede ser deseable producir NO₂ en el catalizador en dirección ascendente. Según la composición de la presente invención, estas ventajas pueden ser conseguidas incluso cuando se forma poco o nada de NO₂.

ES 2 284 503 T3

Componente de zeolita

La composición catalítica en dirección ascendente de la presente invención contiene un componente de zeolita ácido. El componente de zeolita puede estar presente en una cantidad hasta 5% en peso y preferentemente al menos 10% en peso y más preferentemente al menos 15% en peso de la composición catalítica en dirección ascendente. Los intervalos útiles incluyen a 5 a 80, preferentemente 20 a 60 y más preferentemente 40 a 60 del componente de cerio.

Las zeolitas particularmente adecuadas para ser usadas de acuerdo con la invención se describen en el documento DE 41 05534 C2, incorporado como referencia a la presente memoria descriptiva, e incluyen los siguientes tipos de estructuras: faujasitas, pentasilos, mordenitas, ZSM-12, zeolita beta, zeolita L, zeolita omega, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48, EU-1, etc. La zeolita de tipo pentasilos tiene preferentemente una relación de SiO₂ a Al₂O₃ de 25 a 2000.

Las zeolitas pueden estar caracterizadas por la fórmula general (I):



en la cual

M¹ es un equivalente de un catión intercambiable correspondiente en número al componente M²;

M² es un elemento trivalente que, conjuntamente con el Si, forma la estructura oxídica de la zeolita;

n/m es la relación de SiO₂ a M²O₂ y

q es la cantidad de agua absorbida.

En términos de su estructura básica, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos que están constituidos por una estructura reticular de tetraedros de SiO₄ y M²O₄. Los tetraedros individuales están unidos unos a otros mediante puentes de oxígeno a través de las esquinas de los tetraedros y forman una estructura reticular tridimensional, uniformemente penetrados mediante pasos y espacios vacíos. Las estructuras de zeolitas individuales difieren unas de otras en la disposición y el tamaño de los pasos y espacios vacíos y en su composición. Son incorporados cationes intercambiables para compensar la carga negativa de la estructura reticular que surge debido al componente de M². La fase de agua absorbida qH₂O es reversiblemente suprimible sin que la estructura principal pierda sus características estructurales. M² es a menudo aluminio, aunque puede estar parcial o completamente sustituido con otros elementos trivalentes.

Una descripción detallada de zeolitas puede ser encontrada, por ejemplo, en el libro de D. W. Breck titulado "Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use", J. Wiley & Sons, New York 1974. Una descripción adicional, particularmente de zeolitas con elevado contenido de sílice adecuadas para aplicaciones catalíticas, puede ser encontrada en el libro de P. A. Jacobs y J. A. Martens titulado "Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolite", Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 33, Ed. B. Delmon y J. T. Yates, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1987.

En las zeolitas usadas de acuerdo con la invención, M² puede ser uno o más elementos seleccionados entre el grupo constituido por Al, B, Ga, In, Fe, Cr, V, As y Sb, y preferentemente uno o más elementos del grupo constituido por Al, B, Ga y Fe, de los que el Al es el más preferido.

Los cationes intercambiables M¹ presentes en las zeolitas mencionados pueden ser, por ejemplo, los de K, Na, Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Rb, Cs y también cationes de metales de transición como, por ejemplo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ma, Ru, Rh, Pd, Ag, Ta, W, Re, y Pt. Los cationes del grupo y protones de las tierras raras son también adecuados.

En realizaciones específicas, la zeolita se caracteriza por la fórmula general (I) en la que M² comprende un metal trivalente y M¹ comprende sustancialmente ningún metal noble. Preferentemente, la primera zeolita está caracterizada por la fórmula general (I) en la que M² comprende al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Al, B, Ga, In, Fe y M¹ se seleccionan entre el grupo constituido por hidrógeno y/o al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por K, Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, V y Cu. Lo más preferentemente M² es Al y lo más preferentemente M¹ se selecciona entre H, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe y Mn, de los que H y Fe son los más preferidos. Lo más preferentemente, las zeolitas se seleccionan entre el grupo constituido por faujasitas, pentasilos, mordenitas, Y y beta, de los que los pentasilos y beta son las más preferidas. Lo más preferentemente, la zeolita comprende zeolita beta. La zeolita beta puede ser intercambiada con H y/o Fe.

En una realización preferida, las zeolitas son ácidas. Estas zeolitas son de los tipos estructurales anteriormente mencionados en los que al menos parte de los cationes metálicos han sido sustituidos con iones de hidrógeno. Preferentemente un 50-100%, de forma particularmente preferida 80-100% de todos los metales M¹ pueden estar sustituidos con iones de hidrógeno.

ES 2 284 503 T3

La relación en moles de sílice a alúmina puede ser aumentada, por ejemplo, haciendo reaccionar la zeolita beta con un ácido. La publicación de Scherzer, *The Preparation and Characterization of Aluminum-Deficit Zeolites*, Catalytic Materials, American Chemical Society 1984 (0097 6156/84/0248 0157), pag. 157-200, se dirige a procedimientos de preparación de zeolitas con deficiencia de aluminio. Tres de estos procedimientos incluyen desaluminación térmica o hidrotérmica; desaluminación química y combinación de desaluminación térmica y química. Aunque puede ser usado un tratamiento térmico o hidrotérmico, esto da lugar a una desaluminación de marco parcial en la que el aluminio permanece en los compartimentos o canales de la zeolita. El tratamiento químico preferido se puede llevar a cabo con una diversidad de reactivos y da lugar a la separación del aluminio de la zeolita en una forma soluble o volátil. La desaluminación química preferida puede ser conseguida haciendo reaccionar la zeolita con un reactivo adecuado en solución (acuosa o no acuosa); o haciendo reaccionar la zeolita con un reactivo en la fase de vapor a temperatura elevada. Preferentemente, la desaluminación se realiza en solución haciendo reaccionar la zeolita con soluciones de ácidos, sales o agentes relacionados, y lo más preferentemente ácidos. Los ácidos útiles incluyen ácidos minerales, como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico, de los que el ácido sulfúrico es el más preferido. Breck, en la publicación anterior, describe que el aluminio puede ser separado de la estructura de ciertas zeolitas mediante tratamiento con ácidos y proporciona ejemplos de aumentar la relación de silicio a alúmina mediante tratamiento con ácido clorhídrico (Breck, *supra*, pag. 505-507).

La zeolita y el ácido se hacen reaccionar preferentemente a temperatura y presión ambientales en un recipiente de reacción. El producto de reacción resultante se separa y se lava con agua desionizada y se filtra. El producto de reacción seguidamente se seca. La relación en moles de sílice a alúmina puede ser determinada mediante procedimientos conocidos, preferentemente fluorescencia de rayos X. Un procedimiento analítico preferido para determinar la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es calcinar una muestra durante una hora a 1.000°C . La muestra se mezcla con diez partes en peso de un agente adyuvante de flujo, preferentemente de una relación en peso 80/20 de metaborato de litio a tetraborato de litio. La mezcla se funde durante aproximadamente 5 minutos a 1.200°C . La mezcla resultante en la forma de un botón es analizada mediante fluorescencia de rayos X. Esto se hace usando una comparación de referencia.

La composición de zeolitas de la presente invención puede comprender una mezcla con la misma de catalizadores de oxidación diesel del tipo conocido en la técnica, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. comúnmente asignada n° 08/255.289, presentada el 7 de junio de 1994 por Yavuz, *et al.*; solicitud de EE.UU. n° de serie 08/405.279 presentada el 16 de marzo de 1995 por Voss *et al.* y solicitud de EE.UU. n° de serie 08/457.557, presentada el 1 de junio de 1995 por Farrauto. Cuando la composición de zeolitas de la presente invención es usada en combinación con una combinación oxidante, la composición de zeolitas puede comprender de 10 a 90, preferentemente de 20 a 70, más preferentemente 30 a 60 por ciento de la composición combinada.

El uso de un catalizador que contiene zeolita a aproximadamente 40% en peso y aproximadamente 5% en peso de óxido de cerio da lugar a una formación esencialmente nula de NO_2 en el gas de escape a temperaturas hasta aproximadamente 350°C y una formación solamente menor de NO_2 hasta aproximadamente 400°C .

Aglutinante

La composición de la presente invención contiene opcional y preferentemente un aglutinante. Los aglutinantes preferidos son alúmina, sílice, sílice-alúmina y óxido de circonio. La alúmina de superficie elevada es el aglutinante preferido. Normalmente, la cantidad de aglutinante es de 5 a 50, y preferentemente de 10 a 40 y, lo más preferentemente, 15 a 35 por ciento en peso basado en el peso de la composición catalítica en dirección ascendente.

Las composiciones preferidas de la presente invención comprenden, basadas en la composición catalítica en dirección ascendente, de 0 a 75, preferentemente 25 a 75 y más preferentemente 25 a 60% en peso de óxido de cerio; de 0 a 60, preferentemente 20 a 60 y más preferentemente 25 a 60% en peso de zeolita; y 5 a 50 y preferentemente de 10 a 40 y lo más preferentemente 15 a 35% en peso de aglutinante. Una composición preferida comprende 30 a 35% en peso de óxido de cerio, 30 a 35% en peso de zeolita y 30 a 35% en peso de aglutinante.

El catalizador de esta invención puede comprender opcionalmente al menos un componente de metal noble en una cantidad suficiente para proporcionar composiciones que tengan una actividad catalítica significativamente aumentada para oxidar materia en forma de partículas, VOF e hidrocarburos gaseosos y monóxido de carbono y reducir óxidos de nitrógeno. Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "componentes de metales nobles" incluye oro, plata y "componente metálico del grupo del platino" incluye componentes de platino, rodio, rutenio e iridio y significa cualquier compuesto, complejo o similar de metales del grupo del platino que, tras una calcinación o uso del catalizador, se descompone o convierte de alguna otra manera en una forma catalíticamente activa, habitualmente el metal o el óxido metálico. El componente metálico del grupo de platino puede estar en partículas que estén separadas de las partículas de óxido de cerio y zeolita, preferentemente un componente metálico de platino o paladio, con platino dispersado portado en el material catalítico en una cantidad de aproximadamente $3,53 \text{ g/m}^3$ a aproximadamente $2,12 \text{ kg/m}^3$, por ejemplo, $3,53 \text{ g/m}^3$ a $0,53 \text{ kg/m}^3$, preferentemente $3,53 \text{ g/m}^3$ a $0,177 \text{ kg/m}^3$, o paladio dispersado portado en el material catalítico en una cantidad de aproximadamente, $3,53 \text{ g/m}^3$ a aproximadamente $7,06 \text{ kg/m}^3$ por ejemplo, $0,706$ a $4,24 \text{ kg/m}^3$, preferentemente $1,77$ a $4,24 \text{ kg/m}^3$.

El componente de metal noble preferido de la composición catalítica específica es preferentemente un componente de platino o platino-rodio que es normalmente usado en forma de una capa para revestir un sustrato monolítico de tipo alveolar. El contenido de componente metálico de metal noble basado en gramos de metal noble por volumen

ES 2 284 503 T3

de monolito es de 0,177 a 14,1 kg/m³, preferentemente 0,53 a 8,83 kg/m³, preferentemente de 0,53 a 5,3 kg/m³, y más preferentemente de 0,83 a 3,53 kg/m³. El contenido en el soporte de óxido refractario es preferentemente de 0,177 a 7,06 kg/m³, más preferentemente de 0,177 a 3,53 kg/m³, y lo más preferentemente de 0,706 a 2,65 kg/m³. El contenido en la zeolita es preferentemente de 0,106 a 3,53 kg/m³, más preferentemente de 0,177 a 2,65 kg/m³, y lo más preferentemente de 0,56 a 1,77 kg/m³.

Los materiales de soporte son preferentemente materiales de óxidos refractarios que se seleccionan preferentemente entre el grupo que incluye compuesto de sílice, alúmina y óxido de titanio. Los soportes particularmente preferidos con compuestos activados de área superficial elevada seleccionados entre el grupo constituido por alúmina, sílice, óxido de titanio, óxido de circonio, sílice-alúmina, alúmina-óxido de circonio, alúmina-cromia, alúmina-óxido de cerio, circonio-silicato y titanio-alúmina.

El soporte comprende preferentemente un soporte de óxido refractario de área superficial elevada. Normalmente, las partículas del soporte tienen al menos un 90% de las partículas que tienen un diámetro medio de menos de 15 micrómetros y más normalmente el soporte tiene un 90% de las partículas que tienen un diámetro medio de menos de 10 micrómetros. Para los fines de la presente invención, el tamaño de partículas es medido usando un analizador de partículas Brinkman. La distribución del tamaño de partículas está indicada mediante un porcentaje de partículas que tienen un diámetro medio de partículas menor que un número dado en micrómetros. Nominalmente, las partículas de la combinación de metal noble y otros componentes soportados sobre un soporte se considera que tienen el mismo tamaño de partículas que el soporte.

Los soportes de área superficial elevada útiles incluyen uno o más óxidos refractarios. Estos óxidos incluyen, por ejemplo, sílice y alúmina, óxido de titanio y óxido de circonio e incluyen formas de óxidos mixtos como sílice-alúmina, aluminosilicatos que pueden ser amorfos o cristalinos, alúmina-óxido de circonio, alúmina-cromia, alúmina-óxido de cerio, óxido de cerio-óxido de circonio y similares y titanio-alúmina y óxido de circonio-silicato. El soporte está comprendido preferentemente por alúmina que incluye preferentemente los miembros de la alúmina gamma o de transición, como las alúminas gamma y teta y, si está presente, una cantidad menor de otro óxido refractario, por ejemplo, hasta 20 por ciento en peso. Deseablemente, la alúmina activa tiene un área superficial específica de 60 a 350 m²/g y normalmente 90 a 250 m²/g.

Cuando se usa un componente de metal noble, el componente de metal noble usado para formar el metal noble soportado, como un componente catalítico de metales del grupo del platino, puede ser un compuesto adecuado y/o un complejo de cualquiera de los metales del grupo del platino para conseguir la dispersión en el soporte. Los compuestos solubles en agua o compuestos o complejos dispersables en agua de uno o más componentes de metales del grupo del platino pueden ser utilizados en la medida en que el líquido usado para impregnar o depositar los compuestos de metales catalíticos sobre las partículas de soporte no reaccione adversamente con el metal catalítico o su compuesto o complejo o los demás componentes de la suspensión, y sea posible su separación del catalizador por volatilización o descomposición tras calentar y/o aplicar un vacío. En algunos casos, la compleción de la separación del líquido puede no tener lugar hasta que el catalizador sea puesto en uso y sometido a las temperaturas elevadas encontradas durante su funcionamiento. Generalmente, tanto desde el punto de vista de aspectos tanto económicos como medio ambientales, son preferidas las soluciones acuosas de compuestos o complejos solubles de los metales del grupo del platino. Por ejemplo, los compuestos adecuados son ácido cloroplátnico, hidróxido de platino solubilizado en aminas como complejos de hexahidroximonoetanolamina de platino, ((MEA), Pt(OH)₆) cloruro de rodio, nitrato de rodio, cloruro de examina-rodio, nitrato de paladio o cloruro de paladio, etc. Durante la etapa de calcinación o al menos durante la fase inicial del uso del catalizador, estos compuestos son convertidos en una forma catalíticamente activa del metal del grupo del platino o un compuesto del mismo, normalmente un óxido.

Alternativamente, el metal noble puede estar presente en la forma de una zeolita dopada con metal noble. Al menos un porcentaje deseado de la zeolita puede estar dopada con un metal noble, y puede haber una segunda zeolita preferentemente dopada con un metal noble. La segunda zeolita puede estar dopada preferentemente con al menos un metal noble seleccionado entre el grupo constituido por Pt y Rh.

En realizaciones específicas y preferidas, la segunda zeolita está caracterizada por la fórmula general (I), en la que M² comprende un metal trivalente. Preferentemente, la segunda zeolita está caracterizada por la fórmula general (I) en la que M² comprende al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Al, B, Ga, In, Fe, y M¹ se selecciona entre el grupo constituido por hidrógeno y/o al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Mg, Cr, Sr, Ba, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Rh y Pt, de los que al menos uno Pt, Pd y Rh está incluido. Más preferentemente, la segunda zeolita se selecciona entre el grupo constituido por faujasitas, pentasilos, mordenitas con beta y ZSM-5, en donde dicha segunda zeolita está dopada con al menos un metal noble.

La composición comprende opcional y preferentemente un componente que confiere estabilización. El estabilizador puede ser seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de metales alcalinotérreos. Los compuestos preferidos incluyen compuestos derivados de metales seleccionados entre el grupo constituido por magnesio, calcio y estroncio. Es conocido a partir de la patente de EE.UU. n° 4.727.052 que los materiales de soporte, como la alúmina activada, pueden ser térmicamente estabilizados para retardar transformaciones indeseables de las fases de alúmina desde gamma hasta alfa a temperaturas elevadas mediante el uso de estabilizadores o una combinación de estabilizadores. Aunque se ha descrito una diversidad de estabilizadores, la composición de la presente invención usa preferentemente componentes de metales alcalinotérreos. Los componentes de metales alcalinotérreos son preferen-

ES 2 284 503 T3

temente óxidos de metales alcalinotérreos. En composiciones particularmente preferidas, es deseable usar óxido de estroncio y/o óxido de bario como el compuesto en la composición. El metal alcalinotérreo puede ser aplicado en una forma soluble que, tras calcinar, se convierte en el óxido. Es preferido que el vario soluble sea proporcionado como nitrato de bario o hidróxido de bario y el estroncio soluble sea proporcionado nitrato o acetato de estroncio, todos los cuales tras calcinar se convierten en los óxidos. La cantidad de estabilizador puede ser de 0,05 a 30 por ciento basado en el peso del soporte y el estabilizador.

La composición puede contener un compuesto de circonio derivado de circonio, preferentemente óxido de circonio. El compuesto de circonio puede ser proporcionado en forma de un compuesto soluble en agua como acetato de circonio o como un compuesto relativamente insoluble como hidróxido de circonio. Debe ser una cantidad suficiente para aumentar la estabilización y la promoción de las respectivas composiciones.

La composición contiene preferentemente al menos un promotor seleccionado entre el grupo constituido por componentes metálicos de praseodimio y componentes metálicos de neodimio, de los que los componentes preferidos son óxido de praseodimio (praseodimia) y óxido de neodimio (neodimia). Aunque estos compuestos se describe que actúan como estabilizadores, pueden actuar también como promotores de la reacción. Un promotor se considera que es un material que aumenta la conversión de un producto químico deseado en otro. El promotor aumenta la conversión catalítica de monóxido de carbono e hidrocarburos en agua y dióxido de carbono y de óxidos de nitrógeno en nitrógeno y oxígeno. El compuesto de praseodimio puede proporcionar también una función de almacenamiento de oxígeno.

Los componentes de praseodimio y/o neodimio están en la forma de sus óxidos. Preferentemente, estos compuestos son inicialmente proporcionados en una forma soluble como un acetato, haluro, nitrato, sulfato o similar para impregnar los componentes sólidos para su conversión en óxidos. Es preferido que el promotor esté en contacto íntimo con los demás componentes de la composición, incluido de forma particular el metal del grupo del platino.

La composición catalítica puede ser aplicada como revestimiento en forma de una o más capas sobre un sustrato monolítico que puede comprender generalmente un contenido de aproximadamente $30,5 \text{ mg/m}^3$ a aproximadamente $0,305 \text{ g/cm}^3$, preferentemente de aproximadamente $30,5 \text{ mg/cm}^3$ a aproximadamente $0,183 \text{ g/cm}^3$ de composición catalítica por capa basada en gramos de composición por volumen del monolito.

La composición catalítica de la presente invención puede ser preparada mediante cualquier procedimiento adecuado. Un procedimiento preferido comprende mezclar una mezcla de agua, una zeolita y/o un componente cerio, un bomber y un óxido refractario de área superficial elevada para formar una primera suspensión.

Opcionalmente, puede ser añadida una solución de la menos un componente de metal noble soluble en agua y finamente dividido, que esté suficientemente seco para absorber esencialmente la totalidad de la solución para formar una segunda suspensión. El componente de metal noble que está preferentemente desmenuzado en la segunda suspensión puede ser añadido a la primera suspensión que contiene la zeolita y/o el componente de cerio para formar una suspensión de capa de recubrimiento. En realizaciones particularmente preferidas la suspensión de la capa de recubrimiento es desmenuzada para dar lugar sustancialmente a que todos los sólidos tengan tamaños de partículas de menos de aproximadamente 15 micrómetros de diámetro medio. El componente de metal noble soportado puede ser convertido en una forma innoble por vía térmica, química o por calcinación. El metal noble puede ser térmicamente fijado al soporte en aire, preferentemente a aproximadamente 50°C a 550°C durante 0,5 a 2,0 horas.

La segunda suspensión útil para las presentes composiciones pueden ser preparada también mediante el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. n° 4.134.860 (incorporada como referencia).

Soporte de catalizador en dirección ascendente

En la preparación de los catalizadores mediante esta invención, la composición catalítica en dirección ascendente útil en la presente invención puede ser depositada sobre un soporte macrodimensionado, preferentemente de área superficial total baja. El soporte usado en esta invención debe ser relativamente inerte con respecto a la composición catalítica dispersada sobre el mismo. Pueden ser aplicadas diferentes composiciones preparadas de acuerdo con la presente invención en capas separadas. Por tanto, el soporte puede ser sumergido o pulverizado con la suspensión completa, hasta que esté la cantidad apropiada de suspensión sobre el soporte. La suspensión empleada para depositar el material compuesto de componente metálico que favorece la catálisis y soporte de área elevada sobre el soporte contendrá a menudo a aproximadamente 2 a 60 por ciento en peso de sólidos finamente divididos, preferentemente de forma aproximada 35 a 45 por ciento en peso. Alternativamente, la composición catalítica puede ser usada en la forma de una estructura auto-soportada como un granulado. La composición puede ser preparada y conformada en forma de gránulos por medios conocidos.

La composición desmenuzada de componente metálico favorecedor de la catálisis y soporte de área superficial elevada puede ser depositada sobre el soporte como un sustrato metálico, cerámico, de tipo alveolar o de espuma, en una cantidad deseada. Por ejemplo, el material compuesto puede comprender aproximadamente 2 a 30 por ciento en peso del soporte revestido y, preferentemente, aproximadamente 5 a 20 por ciento en peso. La composición deposita sobre el soporte está formada generalmente como una capa de revestimiento sobre la mayor parte o la totalidad de las superficies del soporte con la que esta en contacto. La estructura combinada puede ser secada y calcinada preferen-

ES 2 284 503 T3

temente a una temperatura de al menos aproximadamente 250°C, pero no tan elevada que destruya indebidamente el área elevada del soporte de óxido refractario, a menos que se desee en una situación dada.

Puede ser empleado cualquier soporte adecuado, como un soporte monolítico del tipo que tiene una pluralidad de pasos paralelos y finos de flujo de gas que se extienden a su través desde una cara entrada o salida del soporte, de forma que los pasos estén abiertos para que el fluido fluya a su través. Los pasos, que son esencialmente rectos desde su entrada de fluido hasta su salida de fluido, están definidos por paredes en las que está aplicado como revestimiento el material catalítico en forma de una “capa de recubrimiento”, de forma que los pasos que fluyen a través de los pasos entran en contacto con el material catalítico. Los pasos de flujo del soporte monolítico son canales de paredes finas que pueden ser de cualquier forma trasversal adecuada y de cualquier tamaño como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, oval o circular. Estas estructuras pueden contener de aproximadamente 9,3 a aproximadamente 93 o más aberturas de entrada (“celdas”) de gas por centímetro cuadrado de sección transversal (aproximadamente 60 a aproximadamente 600 o más aberturas de entrada de gas por pulgada cuadrada de sección transversal). Dependiendo de la composición del gas de escape, se puede variar el número de celdas. Por ejemplo, si el gas de escape contiene cantidades mayores de materia en forma de partículas, puede ser escogido un soporte con menos celdas por longitud de flujo interior, por ejemplo, que tenga 9,3 a 62 o 9,3 a 38,75 celdas por centímetro cuadrado. El soporte cerámico puede estar hecho de cualquier material refractario adecuado, por ejemplo, cordierita, cordierita-alfa-alúmina, nitruro de silicio, circonio-mullita, espodumeno, alúmina-sílice-magnesia, silicato de circonio, silicatos de magnesio, circonio, petalita, alfa-alúmina y aluminosilicatos. La estructura alveolar metálica puede estar hecha de un metal refractario como acero inoxidable u otras aleaciones adecuadas resistentes a la corrosión basadas en hierro.

Los soportes útiles para los catalizadores preparados mediante esta invención pueden ser de naturaleza metálica y estar compuestos por uno más metales o aleaciones metálicas. Los soportes metálicos pueden estar en diversas formas como granulados en forma monolítica. La estructura alveolar metálica puede estar hecha de una pluralidad de elementos metálicos, como capas alternadas de una hoja metálica lisa y ondulada. Los soportes metálicos preferidos incluyen las aleaciones basadas en metales resistentes a la corrosión, especialmente aquellas en las que el hierro es un componente sustancial o principal. Estas aleaciones pueden contener una o más de níquel, cromo y aluminio, y la totalidad de estos metales puede comprender ventajosamente al menos aproximadamente 15 por ciento en peso de la aleación, por ejemplo, aproximadamente 10 a 25 por ciento en peso de cromo, aproximadamente 1 a 8 por ciento en peso de aluminio y 0 a aproximadamente 20 por ciento en peso de níquel. Las aleaciones preferidas pueden contener cantidades pequeñas o residuales de uno o más de otros metales como molibdeno, cobre, silicio, niobio, titanio y similares. Las superficies de los soportes metálicos pueden ser oxidadas a temperaturas bastantes elevadas, por ejemplo, al menos aproximadamente 800°C, para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación formando una capa de óxido sobre la superficie del soporte, que es mayor en grosor y de un área superficial mayor que la resultante de una oxidación a temperatura ambiente. La provisión de la superficie oxidada o extendida sobre el soporte de la aleación mediante oxidación a temperaturas elevadas puede aumentar la adherencia del soporte de óxido refractario y de los componentes metálicos favorecedores de la catálisis al soporte.

Filtro en dirección descendente

El filtro en dirección descendente puede ser cualquier elemento de filtro adecuado del tipo conocido para filtrar una materia en forma de partículas en corrientes de escape de motores. Los filtros útiles incluyen: filtros de flujo por las paredes; de espuma; filtros de fibras enrolladas; fieltro de fibra cerámica, filtros cocidos o tejidos y filtros de malla, de los que es preferido el filtro de flujo por las paredes.

Los soportes para flujo por las paredes son generalmente de estructura similar a los soportes de flujo interior, con la distinción de que cada canal está bloqueado en un extremo de la estructura del soporte, con canales alternados bloqueados en las caras de los extremos opuestos. Los sustratos de soportes de flujo por las paredes y los revestimientos de capas de recubrimiento depositados sobre los mismos son necesariamente porosos y el escape debe pasar a través de las paredes del soporte con el fin de que salga de la estructura del soporte.

Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, la referencia a un artículo de flujo por las paredes “cerámico” o “cerámico espumado” significa e incluye artículos de tipo de filtros convencionales del tipo hecho de cordierita, mullita, alúmina y/o otros óxidos metálicos refractarios convencionalmente usados para estos fines. El elemento puede estar formado por cualquier material poroso que sea capaz de resistir el (o los) entorno(s), particularmente las temperaturas elevadas, encontrados en el tratamiento de las corrientes de fluidos de interés. En la práctica de la presente invención, el filtro puede estar catalizado y puede estar colocado en un alojamiento que dirija la corriente de fluido que va a ser tratado a través de la entrada hasta el lado de entrada del elemento. El fluido pasa a través de la pared porosa que comprende un catalizador en el lado de salida y fuera de la salida. Los artículos catalíticos preferidos, que son útiles para los fines de esta invención, incluyen estructuras alveolares (monolitos) de paredes porosas o de estructuras de espumas a cuyo través pasa la corriente de fluido sin provocar un aumento demasiado grande de presión diferencial o caída de la presión a través del artículo. Normalmente, la presencia de un artículo de flujo por las paredes limpias creará una presión diferencial de una columna de agua de 2,54 cm hasta 170 kPa. Los artículos de flujo por las paredes pueden contener canales ranurados separados por paredes paralelas, canales sinusoidales compuestos por láminas alternadas lisas y sinusoidales, o canales paralelos que tengan secciones transversales rectangulares, cuadradas, circulares, ovales, triangulares, hexagonales u otras poligonales. Preferentemente, los artículos de flujo por las paredes de este tipo comprenden una pluralidad de canales cuadrados que tienen entre 1,24 y 93 canales por centímetro cuadrado de sección transversal, un grosor de las paredes de entre 0,051 y 2,54 mm y un

ES 2 284 503 T3

volumen de poros para la absorción de agua de entre 10% y 70% en peso. Las configuraciones preferidas tienen entre 7,75 y 31 canales por centímetro cuadrado, un grosor de las paredes de entre 0,178 y 0,76 mm y un volumen de poros para la absorción de agua entre 15% y 50%. Son particularmente útiles para los fines de esta invención la diversidad de filtros en forma de partículas para gases de escape de motores diesel de la técnica anterior, que pueden ser catalizados de acuerdo con la práctica de la presente invención, como se describe en la sección de Antecedentes de las patentes de EE.UU. n° 4.329.162 y 5.100.632, así como en otras patentes anteriormente citadas en la sección de Antecedentes de la invención.

El artículo poroso de flujo por las paredes usado en esta invención está preferentemente catalizado en cuanto que la pared de dicho elemento tiene sobre la misma o están contenidos en la misma uno o más materiales catalíticos. Los materiales catalíticos pueden estar presentes en el lado de la entrada de a la pared del elemento solamente, en el lado de la salida solamente, en los lados tanto de entrada como de salida o la propia pared puede consistir en su totalidad, o en parte, en el material catalítico. Esta invención incluye el uso de una o más capas de materiales catalíticos y combinaciones de una o más capas de materiales catalíticos en las paredes de la entrada y/o la salida del elemento.

Los filtros en forma de partículas pueden estar catalizados usando catalizadores para filtros descritos en la técnica. El filtro puede comprender un material o sustrato refractario de flujo por las paredes que tiene una pluralidad de pasos porosos que se extienden a través del mismo y definidos por las paredes de los pasos, en las que se presenta una capa de recubrimiento catalítico. Los materiales catalíticamente activos útiles en las composiciones catalíticas de filtros se describen en las referencias citadas con anterioridad en la sección de antecedentes de la invención y se incorporan como referencias a la presente memoria descriptiva. Los catalizadores de filtros preferidos comprenden al menos un material catalíticamente activo seleccionado entre componentes de cerio, componentes de zeolitas y componentes de metales del grupo del platino. El platino portado en el material catalítico puede estar en una cantidad de aproximadamente, 3,53 g/m³ a aproximadamente 3,53 kg/m³, por ejemplo, 3,53 g/m³ a 2,65 kg/m³, preferentemente 3,53 g/m³ a 1,77 kg/m³, o paladio dispersado portado sobre el material catalítico en una cantidad de aproximadamente 3,53 g/m³ a aproximadamente 7,06 kg/m³ por ejemplo, 0,706 a 4,24 kg/m³, preferentemente 1,77 a 4,24 kg/m³.

Generalmente, una suspensión de partículas de la presente composición será depositada sobre el sustrato soporte y secada y calcinada para adherir el material catalítico al soporte de flujo por las paredes. Cuando el material catalítico o cualquier componente es aplicado a un soporte alveolar adecuado, como se describió anteriormente, la cantidad del componente es convencionalmente expresada en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones como el peso de componente por volumen unitario de catalizador, y esta medida se acomoda a la presencia de tamaños diferentes de espacios vacíos de la composición catalítica proporcionados por diferentes grosores de la pared del soporte, dimensiones de los pasos del flujo de gas, etc. Las unidades de gramos por centímetro cúbico ("g/cm³") son usadas en la presente memoria descriptiva para expresar la cantidad de componentes relativamente abundantes como el material de zeolita, y las unidades de gramos por metro cúbico ("g/m³") son usadas para expresar la cantidad de los ingredientes escasamente usados, como el material de platino. Para aplicaciones de escape diesel típicas, el material catalítico de la presente invención puede comprender generalmente de aproximadamente 15,3 a aproximadamente 244 mg/cm³, preferentemente de aproximadamente 15,3 a aproximadamente 183 mg/cm³ del sustrato de soporte revestido.

Alternativamente, los componentes solubles en agua como cerio, circonio y/o sales de metales nobles solubles en agua, pueden ser impregnados en un sustrato adecuado o capas de óxidos refractarios.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se realizó un ensayo en una instalación de motores para determinar el rendimiento de combustión o regeneración de hollín de diversas configuraciones de filtros para hollín cuando se hicieron funcionar con un motor diesel MY'97 Cummins L-10. Este motor tenía unas emisiones totales elevadas de partículas (> 0,7 g/hp-hr) sobre el ensayo transitorio US HD y era representativo de ciertos motores pre-Euro I que fueron sometidos a reajuste con filtros de hollín. Se realizaron ensayos de la temperatura de punto de equilibrio (BPT) para determinar el comportamiento de regeneración de combustión/filtro de hollín, en los que los valores inferiores de BPT mostraban un rendimiento mejor. El rendimiento de BPT se determinó a tres velocidades (1300, 1700 y 2100 RPM) en la gama de velocidades del motor.

Los valores BPT para diversas configuraciones de filtros de hollín se muestran en la Figura 5 siguiente, que puede ser usada para demostrar el efecto de un filtro en dirección ascendente sobre el rendimiento aumentado para este motor de emisiones elevadas. Los catalizadores en dirección ascendente fueron aplicados como revestimiento sobre estructuras alveolares cerámicas de flujo interior de 15,24 cm de largo por 24,13 cm de diámetro y que tenían 46,5 celdas por centímetro cuadrado. Los filtros de hollín eran estructuras alveolares cerámicas de flujo por las paredes de 35,56 cm de largo por 28,575 cm de diámetro y que tenían 15,5 celdas por centímetro cuadrado.

La Figura 5 muestra la tendencia general de BPT superiores para una configuración dada de un filtro de hollín con una velocidad superior del motor. Esto es debido a las mayores emisiones de masas de escape a una velocidad superior y, por lo tanto, mayores velocidades de acumulación de hollín, que requieren temperaturas superiores para alcanzar una velocidad de combustión de hollín por el catalizador de filtros de hollín, para conseguir el punto de equilibrio (cambio cero en (ΔP), caída de presión medida a través del filtro con el tiempo).

ES 2 284 503 T3

Los valores de BPT para un sistema comparativo, Comparativo 1, comprendido por un catalizador de flujo interior en dirección ascendente con elevado contenido de Pt ($7,06 \text{ kg/m}^2$) dispuesto en dirección ascendente de un sustrato de filtro de hollín sin catalizar, son mostrados como un testigo. El combustible usado en el Comparativo 1 tenía menos de 10 ppm de azufre. En estos sistemas la combustión de hollín y, por tanto, la regeneración del filtro con el sistema era atribuida por la patente de EE.UU. n° 4.902.487 a la oxidación de NO a NO_2 fuera del motor, proporcionando así un oxidante más activo y a temperaturas inferiores que el O_2 para la combustión de hollín.

Una evaluación de filtros de hollín catalizados que no tenían catalizadores en dirección ascendente, Comparativos 2-3, muestra que los valores de BPT pueden ser disminuidos para este motor aumentando el contenido de Pt ($5,177$ a $1,77 \text{ kg/m}^3$) sobre el sustrato de filtro de hollín. El Comparativo 2 contenía $17,7 \text{ kg/m}^3$ de óxido de cerio y el Comparativo 3 contenía $17,7 \text{ kg/m}^3$ de óxido de cerio y $8,83 \text{ kg/m}^3$ de óxido de circonio. Una muestra de Comparativo (no mostrada en el gráfico) sin óxido de circonio no rindió también como el Comparativo 3, pero rindió mejor que el Comparativo.

El ejemplo 1, un flujo interior con bajo contenido de Pt ($0,177 \text{ kg/m}^3$ de Pt, $51,3 \text{ mg/m}^3$; $50,6 \text{ mg/cm}^3$ de gamma-alúmina; $50,6 \text{ mg/cm}^3$ de Ce en bruto $50,6 \text{ mg/cm}^3$ de zeolita beta dopada con hierro), se colocó en el escape en dirección ascendente del filtro de hollín del Comparativo 3 ($1,77 \text{ kg/m}^3$). Esto dio lugar a una disminución significativa y adicional de los valores de BPT tanto a 1300 como a 1700 RPM. La razón de este rendimiento es atribuida principalmente a la conversión de materia total en forma de partículas fuera del motor, principalmente la VOF, por el catalizador de flujo interior que, a su vez, da lugar a una velocidad inferior de acumulación de masa de partículas en el filtro de hollín catalizado en dirección descendente y, por medio de ello, a valores inferiores de BPT. El combustible usado en el ejemplo 1 y los Comparativos 2 y 3 tenían más de 350 ppm de azufre.

Los resultados mostraron que un catalizador en dirección ascendente frente al filtro de hollín catalizado proporcionó un mejor rendimiento que el filtro de hollín catalizado solo cuando funcionó en este motor de emisiones elevadas en forma de partículas. El mecanismo se cree que incluye la conversión de VOF y por tanto la disminución de la velocidad de acumulación de partículas en el filtro de hollín catalizado.

Ejemplos 2-4

Se realizaron ensayos en reactores en instalaciones de laboratorio realizados sobre muestras de catalizadores en dirección ascendente de flujo interno para determinar su actividad para convertir NO en NO_2 .

Los experimentos se realizaron usando núcleos de catalizadores aplicados como revestimiento sobre sustratos alveolares ($3,81 \text{ cm}$ de diámetro x $15,24 \text{ cm}$ de longitud, $46,5$ celdas por centímetro cuadrado).

El gas de alimentación al reactor estaba comprendido por NO a 200 ppm, CO a 500 ppm, HC en forma de $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, a 200 ppm en forma de C_1 , O_2 a 10%, H_2O a 5%, CO_2 a 5% y el resto N_2 . Se realizó un conjunto de experimentos con este gas de alimentación y se realizó un segundo conjunto en el que se incorporaron también 20 ppm de SO_2 en el gas de alimentación para determinar su efecto sobre la conversión de NO en NO_2 . El flujo de gas en el reactor fue ajustado para proporcionar una GHSV (velocidad espacial horaria de gases) de 25.000 h^{-1} . Para los experimentos del ensayo la temperatura se hizo aumentar gradualmente desde aproximadamente 100°C hasta 500°C y la conversión de NO en NO_2 fue verificada por medio de FTIR.

Se ensayaron las siguientes muestras de catalizadores en dirección ascendente:

1. Comparativo 1;

2. Ejemplo 1, $0,177 \text{ kg/m}^3$ de Pt sobre gamma-alúmina;

3. Ejemplo 2, contenido de Pt de $3,18 \text{ kg/m}^3$, 53 g/m^3 de gamma-alúmina y 92 mg/cm^3 de H-zeolita beta;

4. Ejemplo 3, igual que en el ejemplo 1 con un contenido de Pt de $17,7 \text{ g/m}^3$; y

5. Ejemplo 4, $67,1 \text{ mg/cm}^3$ de gamma-alúmina más $6,1 \text{ mg/cm}^3$ de óxido de cerio NGL-5 más $48,8 \text{ mg/cm}^3$ de Fe-zeolita beta, exento de Pt.

Los resultados de los ensayos en reactores para los experimentos que usaron el gas de alimentación exento de SO_2 se muestran en la Figura 6.

Las muestras con elevado contenido de Pt del Comparativo 1 y el ejemplo 2 exhibieron niveles de conversión muy elevados de aproximadamente 50-60%, con valores destacados entre 100°C y 150°C . Sorprendentemente, el ejemplo 2 con $3,18 \text{ kg/m}^3$ exhibió una mayor actividad para la conversión de NO en NO_2 que el de $7,06 \text{ kg/m}^3$ de Pt sobre alúmina. Esto puede ser debido a la mejor dispersión del Pt. Los catalizadores en dirección ascendente con contenidos inferiores de Pt, ejemplos 1, 3 y 4, exhibieron una actividad muy inferior para la conversión de NO en NO_2 . Los resultados surgieron una dependencia del contenido de Pt sobre la conversión de NO en NO_2 . El DOC proporcionó el nivel más bajo de conversión en NO_2 .

ES 2 284 503 T3

Los experimentos de reactores con la adición de 20 ppm de SO₂ en el gas de alimentación proporcionaron los resultados de conversión mostrados en la figura 7. Como se puede observar, la conversión de NO en NO₂ por las muestras con elevado contenido de Pt fue similar a la de los experimentos sin SO₂ en el gas de alimentación.

- 5 El ejemplo 2 exhibió una conversión incluso superior con SO en la alimentación que sin el mismo. Esto era algo sorprendente porque la presencia de SO₂ se esperaba que inhibiera la conversión de NO en NO₂. La presencia de SO₂ en la alimentación tubo un efecto inhibitorio sobre la conversión de NO en NO₂ en las otras muestras de catalizadores en dirección ascendente. Basándose en estos resultados, era de esperar que el catalizador en dirección ascendente exento de PM fuera un buen candidato para aumentar el rendimiento de filtros de hollín catalizados para la combustión de hollín y la regeneración del filtro (bajo valores de BPT) y al mismo tiempo proporcionara poca o ninguna conversión de NO en NO₂ fuera del motor.

Ejemplo 5

- 15 Se realizaron ensayos sobre catalizadores de flujo interior en dirección ascendente usando catalizadores de tamaño completo evaluados en una instalación de ensayo de dinamómetros de motores. El motor usado fue un motor MY-98 Caterpillar Modelo 3126 (7,2 litros) que se hizo funcionar a 300 HP a 2200 rpm. El CAT 3126 fue calibrado para 7 g/hp-h de NO_x en el ensayo transitorio US HD. Los experimentos del ensayo inicial se realizaron usando un ciclo de ensayo modificado Euro III (OICA). El ciclo de ensayos OICA consiste en 13 condiciones de velocidad y carga. 20 Las temperaturas de escape de los motores obtenidas en el ciclo OICA variaron principalmente en el intervalo entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 450°C. Para los fines de este ensayo, se incorporaron 3 modos adicionales de 10% de carga al final del ciclo de ensayos OICA para proporcionar condiciones de temperaturas inferiores (200-300°C).

- 25 Sobre este ciclo de ensayos "OICA modificados" el escape fue verificado usando FTIR, que permitió la medición cuantitativa de niveles tanto de NO como de NO₂, siendo la suma total NO_x. De este modo pudo ser determinado el nivel de NO₂ respecto a NO_x total en el escape (NO₂/NO_x) y expresado como un porcentaje. Se realizó un experimento de ciclos de ensayo en el que se midió la relación NO₂/NO_x fuera del motor. En ensayos posteriores se midió la relación NO₂/NO_x en el escape para la salida de catalizadores en dirección ascendente de flujo interior que tenían las mismas composiciones catalíticas en dirección ascendente que el Comparativo 1 (7,06 kg/m³ de Pt en gamma-alúmina) y ejemplo 1 (0,77 kg/m³ en gamma-alúmina) y ejemplo 3 (17,7 g/m³ de Pt en gamma-alúmina). El ejemplo 5 tenía la misma composición que el ejemplo 4 (67,1 mg/cm³ de gamma-alúmina, más 6,1 mg/cm³ de óxido de cerio NGL-5 más 48,8 mg/cm³ de Fe-zeolita Beta, con 0,0 g/cm³ de Pt) fue también ensayado. Los catalizadores ensayados en dirección ascendente estaban en materiales soportes cerámicos de flujo interior con un tamaño para el ensayo de 24,13 cm de diámetro x 15,24 cm de longitud, 46,5 celdas por centímetro cuadrado.

- El porcentaje fuera del motor de NO₂/NO_x se encontró que era muy bajo sobre el ciclo de OICA modificado con solo aproximadamente 3-8% de NO presente en el NO_x total. Mediante una comparación, el catalizador de flujo interior del Comparativo 1 (7,06 kg/m³ de Pt) exhibió un nivel elevado de conversión de NO.

- 40 Para la mayoría del ciclo de ensayos con la muestra de Comparativo 1 la relación NO₂/NO_x varió en el intervalo entre aproximadamente 40% y cerca de 80%, con un pico por encima de 90% y mínimos no inferiores a aproximadamente 20-25%.

- 45 El ejemplo 1 con 0,177 kg/m³ proporcionó un nivel máximo de NO₂/NO_x de aproximadamente 56%, pero con la excepción de otros tres picos que se produjeron para la mayoría del ciclo con un nivel de NO₂/NO_x por debajo de 20%. El ejemplo 3 con 17,7 g/m³ de Pt exhibió niveles inferiores de NO₂/NO_x y se realizó durante la mayor parte a un 10% o menos, con solamente varios picos cercanos o por encima de 20%. En el ejemplo 5 la muestra exenta de Pt proporcionó el nivel más bajo de NO₂/NO_x, y se realizó por debajo del nivel fuera del motor para la mayoría del ciclo de ensayos.

- Los resultados de los ensayos de motores mostraron que los catalizadores proporcionaron niveles de NO₂/NO_x sustancialmente inferiores a los del Comparativo 1. Sin embargo, las muestras que contenían Pt, incluso a contenidos bajos, proporcionaron niveles de NO₂/NO_x que superaron el nivel de fuera del motor. Solamente el catalizador en dirección ascendente exento de Pt proporcionó niveles de NO₂/NO_x inferiores o comparables al nivel de fuera del motor.

Ejemplo 6

- 60 El ejemplo 6 es un catalizador en dirección ascendente que comprendía gamma-alúmina y óxido de cerio y no PM. El ejemplo 6 fue ensayado con el motor CA 3126. La composición del ejemplo 6 contenía 48 g/m³ de óxido de cerio en bruto y 56 g/m³ de gamma-alúmina. Para este ensayo, se evaluó un catalizador de flujo interior, en combinación con una muestra de filtro cerámico catalizado por flujo por las paredes que tenía 2,65 kg/m³ de Pt. El catalizador de filtro de hollín estaba aplicado como revestimiento sobre un sustrato de flujo por las paredes con unas dimensiones de 26,67 cm de diámetro x 30,48 cm de longitud con 15,5 celdas por centímetro cuadrado. Los experimentos de los ensayos se hicieron usando el ciclo OICA modificado y el porcentaje de NO₂/NO_x se determinó usando FTIR para el escape de fuera del motor, en la parte de salida del catalizador en dirección ascendente y en la posición de salida del filtro de hollín en dirección descendente.

ES 2 284 503 T3

De forma congruente con los resultados de los ensayos de ciclo OICA modificado anteriores, el nivel de porcentaje de NO₂/NO_x fuera del motor estuvo entre 3% y 8%. El catalizador en dirección ascendente exento de Pt de la muestra del ejemplo 6 proporcionó un nivel de NO₂/NO_x que era comparable con el ejemplo 3 con 17,65 g/m³ de Pt y no era comparable con el ejemplo 5 exento de Pt, que contenía 67,1 mg/cm³ de gamma-alúmina y 6,1 mg/cm³ de óxido de cerio en bruto. La relación de NO₂/NO_x de salida para el ejemplo 6 fue de 5-20% para la mayoría del ciclo de ensayos, con la excepción de un pico mayor y tres menores entre 20 y 30%. Esto mostró que parece que había más del nivel de contenido de Pt que había contribuido a la conversión en NO₂ para proporcionar un nivel de NO₂/NO_x por encima del de fuera del motor.

En esta etapa, parece que la conversión de NO en NO₂ sobre el catalizador en dirección ascendente del ejemplo 6 exento de Pt tiene que ser atribuida a la función de oxidación del óxido de cerio. Esto no era un resultado anticipado. Además de ello, los niveles significativamente inferiores de NO₂/NO_x encontrados en el ejemplo 5 exento de Pt pueden ser atribuidos lo más probablemente a su contenido de óxido de cerio muy bajo (aproximadamente 3,53 g/m³) que era menor que 1/15 veces el del ejemplo 6. La conversión de VOF del ejemplo 5 se cree que es principalmente una función del componente de Fe-zeolita Beta y no de óxido de cerio.

Aunque la invención ha sido descrita en detalle con respecto a sus realizaciones preferidas específicas, se apreciará que se pueden hacer diversas variaciones que, no obstante, se sitúan dentro del alcance de la invención como se define mediante las reivindicaciones anejas.

ES 2 284 503 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para tratar una corriente de escape de motores diesel, que contiene materia en forma de partículas, que comprende las etapas de:

poner en contacto la corriente con una composición catalítica en dirección ascendente que comprende un componente de zeolita ácida para reducir el tamaño y la cantidad de la materia en forma de partículas;

10 hacer pasar la corriente desde la composición catalítica en dirección ascendente hasta un filtro en forma de partículas colocado en dirección descendente de la composición catalítica en dirección ascendente.

15 2. El procedimiento según la reivindicación 2, en el que la corriente de escape del motor diesel comprende adicionalmente óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos gaseosos, y el componente catalítico en dirección ascendente comprende adicionalmente un componente catalítico de metal noble; y el procedimiento comprende adicionalmente:

reducir al menos parte de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno en presencia del componente de metal noble y oxidar los hidrocarburos y el monóxido de carbono.

20 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la zeolita está **caracterizada** por la fórmula general:



25 en la cual

M^1 es un equivalente de un catión intercambiable correspondiente en número al componente M^2 ;

30 M^2 es un elemento trivalente que, conjuntamente con el Si, forma la estructura oxídica de la zeolita;

n/m es la relación de SiO_2 a $M^2 O_2$ y

35 q es la cantidad de agua absorbida.

40 4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que M^2 comprende al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Al, B Ga, In, Fe, Cr, V, As y Sb y M^1 se selecciona entre el grupo constituido por hidrógeno y al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ma, Ta, W, Re, Pt, Pd, y Rh.

45 5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que M^2 comprende al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Al, B Ga, In, Fe, Cr, V y Sb y M^1 se selecciona entre el grupo constituido por hidrógeno y al menos un metal seleccionando entre el grupo constituido por Rh y Pt.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que M^2 comprende al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Al, B, Ga, In, Fe, Cr, V, As y Sb y M^1 comprende ion de hidrógeno.

50 7. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que M^2 comprende un metal trivalente y M^1 no comprende sustancialmente ningún metal noble.

8. El procedimiento según la reivindicación 7, en el que M^2 comprende aluminio.

55 9. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que la zeolita se selecciona entre el grupo constituido por faujasitas, pentasilos, mordenitas, Y.

10. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que un 50-100% de M^1 de la zeolita comprende iones de hidrógeno.

60 11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la zeolita comprende zeolita beta.

12. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que composición catalítica en dirección ascendente comprende óxido de cerio.

65 13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que el óxido de cerio comprende óxido de cerio en bruto.

14. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición catalítica en dirección ascendente no contiene esencialmente ningún componente de metales del grupo del platino.

ES 2 284 503 T3

15. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el filtro en forma de partículas está catalizado con un catalizador de filtros.

5 16. El procedimiento según la reivindicación 15, en el que el catalizador de filtros comprende al menos un material catalíticamente activo seleccionado entre componentes de cerio, componentes de zeolitas y componentes de metales del grupo del platino.

10 17. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador en dirección ascendente comprende adicionalmente al menos un compuesto seleccionado entre alúmina, óxido de titanio, óxido de circonio, óxidos de metales alcalinotérreos, óxido de tierras raras y óxidos de metales de transición.

18. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición catalítica en dirección ascendente comprende adicionalmente un componente de soporte.

15 19. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que el componente del soporte comprende un óxido refractario.

20 20. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que el soporte comprende un compuesto seleccionado entre componentes que contienen óxido de titanio, óxido de circonio y sílice.

21. El procedimiento según la reivindicación 18, en el que al menos un componente de metal noble está colocado sobre un componente de soporte.

25 22. El procedimiento según la reivindicación 21, en el que al menos un componente de metales nobles es seleccionado entre platino, paladio y rodio.

23. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición catalítica en dirección ascendente está soportada en un soporte de catalizadores en dirección ascendente.

30 24. El procedimiento según la reivindicación 23, en el que el soporte de catalizadores en dirección ascendente es seleccionado entre sustratos de flujo interior, de espumas y de mallas, y el filtro es seleccionado entre un filtro de flujo por las paredes; filtro de espuma; filtro de fibras enrolladas; filtro de fieltro de fibra cerámica; filtros tricotados o tejidos y filtro de mallas.

35 25. Un artículo que comprende:

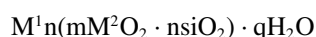
un motor diesel que tiene una salida de escape;

40 un conducto de escape con la salida de escape que define el extremo en dirección ascendente del de conducto de escape;

45 una composición catalítica en dirección ascendente en el conducto de escape, en donde la composición catalítica en dirección ascendente comprende un componente de zeolita ácida para reducir el tamaño y la cantidad de la materia en forma de partículas; y

un filtro en forma de partículas en el conducto de escape en dirección descendente de la composición catalítica en dirección ascendente;

50 en donde la zeolita ácida está **caracterizada** por la fórmula general:



55 en la cual

M^1 es un equivalente de un catión intercambiable correspondiente en número al componente M^2 ;

60 M^1 se selecciona entre el grupo constituido por hidrógeno y al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Ni, Nb, Mo, Ta, W, Re, Pt, Pd, y Rh;

M^2 es un elemento trivalente que, junto con el Si, forma la estructura oxídica de la zeolita;

n/m es la relación de SiO_2 a M^2O_2 ; y

65 q es la cantidad de agua absorbida.

26. El artículo según la reivindicación 25, en el que M^2 comprende al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Al, B, Ga, In, Fe, Cr, V, As y Sb.

ES 2 284 503 T3

27. El artículo según la reivindicación 26, en el que M^2 comprende al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Al, B, Ga, In, Fe, Cr, V, As y Sb, y M^1 se puede seleccionar entre el grupo constituido por hidrógeno y al menos un metal seleccionado entre el grupo constituido por Rh y Pt.
- 5 28. El artículo según la reivindicación 27, en el que M^1 comprende un ion de hidrógeno.
29. El artículo según la reivindicación 25, en el que zeolita es como se especificó en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11.
- 10 30. El artículo según la reivindicación 25, en el que la composición catalítica en dirección ascendente es como se especificó en cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 ó 17 a 24.
31. El artículo según la reivindicación 25, en el que el filtro en forma de partículas es como se especificó en la reivindicación 15 o la reivindicación 16.
- 15 32. El artículo según la reivindicación 25, en el que el componente catalítico en dirección ascendente comprende adicionalmente un componente catalítico de metal noble.
33. El artículo según la reivindicación 32, en el que el componente metálico del grupo del platino se selecciona entre platino, paladio, rodio, iridio y sus mezclas.
- 20 34. El artículo según la reivindicación 25, que comprende adicionalmente al menos un componente de metal de base separado de la zeolita.
- 35 35. El artículo según la reivindicación 34, en el que el metal de base comprende un óxido seleccionado entre el grupo constituido por alúmina, titania y óxido de circonio.
36. El artículo según la reivindicación 35, en el que el componente del metal de base comprende alúmina.
- 30 37. El artículo según la reivindicación 25, en el que la composición catalítica en dirección ascendente está colocada en un soporte.
38. El artículo según la reivindicación 37, en el que el soporte comprende un monolito refractario que tiene una pluralidad de pasos de flujos de escape paralelos que se extienden a través del mismo y definido por las paredes de los pasos en la que está aplicada como revestimiento la composición.
- 35 39. El artículo según la reivindicación 37, en el que el soporte comprende un sustrato metálico que tiene una pluralidad de pasos de flujo de escape paralelos que se extienden a través del mismo y definidos por las paredes de los pasos en las que está aplicada como revestimiento la composición.
- 40 40. El artículo según la reivindicación 37, en el que el soporte catalítico en dirección ascendente y el filtro en forma de partículas están colocados en botes separados.
41. El artículo según la reivindicación 25, en el que el componente catalítico en dirección ascendente comprende hasta 40% en peso de óxido de cerio basado en el peso de la composición catalítica en dirección ascendente.
- 45 42. El artículo según la reivindicación 25, en el que componente catalítico en dirección ascendente comprende más de aproximadamente 40% en peso de óxido de cerio basado en el peso de la composición catalítica en dirección ascendente.
- 50 43. El artículo según la reivindicación 25, en el que la composición catalítica en dirección ascendente comprende adicionalmente un aglutinante.

55

60

65

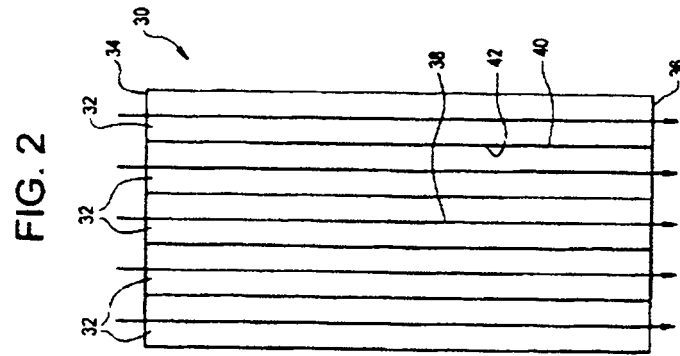
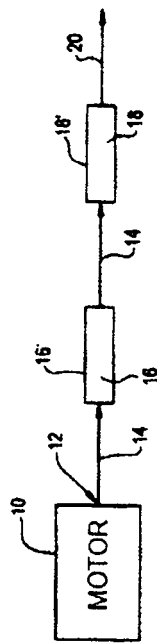


FIG. 1



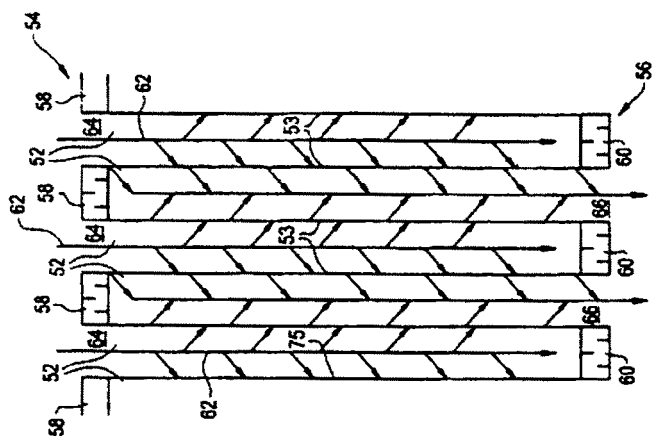


FIG. 4

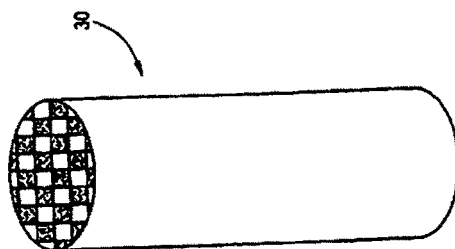


FIG. 3

FIG. 5

Temperaturas de punto de equilibrio como una función de la velocidad del motor para diversas configuraciones de filtros de hollín

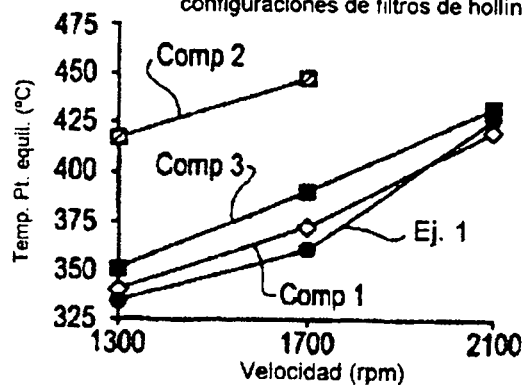


FIG. 6

Resultados de ensayos en reactor de bancada que muestran la conversión de NO en NO₂ para diversas muestras de DOC de flujo interno sin SO₂ en el gas de alimentación

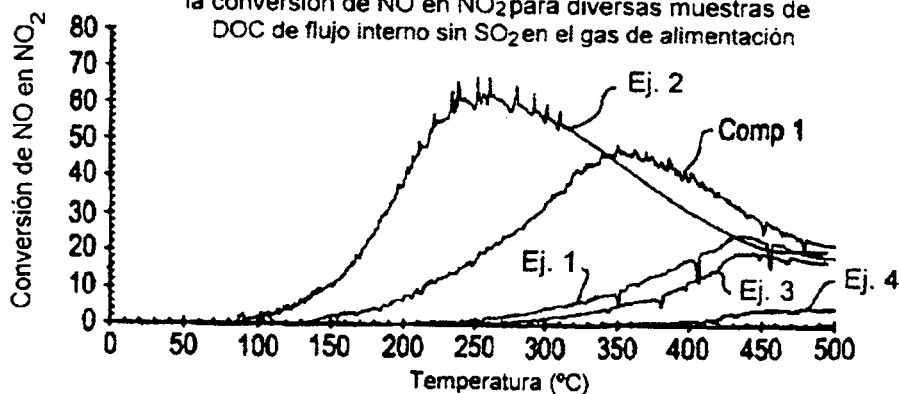


FIG. 7

Resultados de ensayos en reactor de bancada que muestran la conversión de NO en NO₂ para diversas muestras de DOC de flujo interno con 20 ppm de SO₂ en el gas de alimentación

