



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 281 714**

(51) Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/022 (2006.01)

F01N 3/035 (2006.01)

F01N 3/28 (2006.01)

B01D 39/20 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04014458 .6**

(86) Fecha de presentación : **21.06.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1493484**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

(54)

Título: **Procedimiento y filtro para el tratamiento catalítico de gas de escape diesel.**

(30)

Prioridad: **02.07.2003 DK 2003 00999**
15.08.2003 DK 2003 01173

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

(73)

Titular/es: **Haldor Topsoe A/S**
Nymollevej, 55
2800 Kgs. Lyngby, DK

(72)

Inventor/es: **Mogensen, Gurli**

(74)

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 281 714 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

Procedimiento y filtro para el tratamiento catalítico de gas de escape diesel.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un filtro para limpiar gas de escape de motores diesel. La invención se refiere específicamente a un filtro de flujo de membrana para la eliminación de NO₂, CO, hidrocarburos de combustión incompleta y material particulado en gas de escape de un motor diesel.

10 La invención se dirige adicionalmente al uso de aditivos transportados por el combustible, que se añaden al combustible diesel antes de la combustión y un filtro de flujo de membrana catalizado dispuesto en el canal del gas de escape de un motor diesel.

15 La invención tiene uso particular en coches, barcos, trenes, camionetas, camiones y similares impulsados por motores diesel, donde las impurezas anteriores se forman y deben eliminarse para no contaminar la atmósfera. Esta eliminación será un requisito impuesto por el gobierno cada vez en más países, puesto que la contaminación es perjudicial para los seres humanos, los animales e incluso los edificios.

20 **Descripción de la técnica relacionada**

Los efectos perjudiciales del gas de escape de motores diesel se conocen desde hace mucho tiempo, y se han hecho varios intentos de resolver este problema.

25 Kawanami *et al.* describen en la Publicación de Patente Europa N° 0 888 816 un método para la eliminación de NO_x y materiales particulados de gas de escape de gasóleo con un filtro. El filtro está cubierto con una capa de catalizador que comprende Cu, Pr, Fe, Ce, Co, Ni, La y Nd. El filtro atrapa partículas de hollín que sin embargo, se acumularán. Además, los resultados de los ensayos muestran que el catalizador del filtro funciona satisfactoriamente a aproximadamente 450°C. Sin embargo, el gas de escape de gasóleo a menudo tiene una temperatura mucho más baja, especialmente cuando los coches se conducen a velocidades normales, moderadas.

30 Otro catalizador para purificación de gas de escape de motores diesel lo describe Kim en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2003/0 104 932, y este catalizador comprende Pt y Pd en un vehículo de óxido de Zr-W. El vehículo se fabrica preparando un gel de Zr-W que contiene H₂SO₄, moldeando, secando y calcinando, lo que es un método elaborado. El vehículo no es especialmente duradero a altas temperaturas, que se producen cuando se oxida el carbono de las partículas de hollín acumuladas.

35 El documento EP 1 338 322 A describe un catalizador que lleva un filtro para la purificación de gas de escape de motores diesel. En esta descripción se analiza la diferencia de presión a través del filtro para diversos tamaños de poro. El filtro se fabrica a partir de SiC con una capa de catalizador, que contiene un catalizador, un co-catalizador y un material de soporte. El catalizador contiene un metal noble, un elemento del grupo VI o grupo VIII, el co-catalizador contiene al menos un elemento de Ce, La, Ba y Ca y el material de soporte es alúmina, circonio, titanio y/o sílice. Para ensayar tamaños de poro óptimos para minimizar la diferencia de presión, se usa un catalizador de Pt con un co-catalizador de Ce y Zr sobre un soporte de alúmina.

45 Además, se sabe que ciertos aditivos añadidos al combustible diesel antes de la combustión, reducen la emisión de material particulado e hidrocarburos no quemados. Esos aditivos están compuestos típicamente por complejos órgano-metálicos solubles en el combustible.

50 Actualmente se ha descubierto que cuando se usa un filtro de gas de escape que está cubierto con un catalizador que comprende diversos óxidos y metales nobles, es posible eliminar impurezas del gas de escape de gasóleo hasta un nivel muy bajo.

55 Además se ha descubierto que la combinación de tratamiento catalítico del gas de escape de un motor diesel con la composición catalizadora de óxido metálico/metal noble anterior y combustible que lleva complejos órgano-metálicos, mejora adicionalmente la purificación del gas de escape de gasóleo, en particular la combustión del hollín atrapado en el filtro catalítico a temperaturas más bajas.

Sumario de la invención

60 La invención proporciona un proceso para la purificación catalítica de gas de escape de la combustión de un combustible diesel, que comprende hacer pasar el gas de escape a través de un filtro de flujo de membrana provisto de un material que es catalíticamente activo en la reducción de óxidos de nitrógeno a nitrógeno y la oxidación de compuestos carbonosos a dióxido de carbono y agua. El filtro de flujo de membrana se prepara a partir de partículas de carburo de silicio sinterizado y está provisto con una capa de dióxido de titanio en la superficie de cada partícula y el material activo catalítico comprende óxidos de vanadio, tungsteno y paladio metálico.

La invención también proporciona un filtro de flujo de membrana para uso en la purificación de gas de escape de un motor diesel, en el que el filtro de flujo de membrana se prepara a partir de partículas de carburo de silicio sinterizado y está provisto con una capa porosa de dióxido de titanio en la superficie de cada partícula. El material activo catalítico soportado por el dióxido de titanio comprende óxidos de vanadio, tungsteno y paladio metálico.

Por medio del proceso y filtro de acuerdo con la invención, el contenido de SO_2 no se acumula en forma de H_2SO_4 condensado cuando el filtro está frío, y la combustión de hollín acumulado no creará temperaturas más altas de las que el filtro puede soportar.

El filtro puede instalarse en el sistema de escape de un coche, una camioneta, un camión, un tren, un barco, o un buque o similar.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un filtro de flujo de membrana que se muestra como una vista lateral y que indica el flujo de gas.

La Fig. 2 es un filtro de flujo de membrana visto desde uno de los extremos.

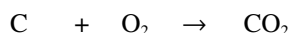
La Fig. 3 es una ilustración ampliada.

La Fig. 4 es una foto de microscopía de barrido electrónico de una sección transversal de una membrana del filtro.

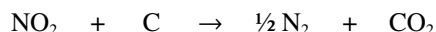
Descripción detallada de la invención

Los hidrocarburos mediante combustión en aire se transforman en H_2O , CO y CO_2 . Sin embargo, los hidrocarburos de la industria petroquímica, tales como el gasóleo, nunca se queman completamente en los motores y además también está presente el S. Por lo tanto, el gas de escape de motores diesel también contiene SO_2 , hidrocarburos convertidos parcialmente, C en forma de partículas de hollín y NO_x a medida que parte del N_2 del aire se oxida.

Parte del hollín se oxida por el oxígeno del exceso de aire, mientras que el resto se oxida simultáneamente con la siguiente reducción de NO_2 :



y



El SO_2 puede oxidarse a SO_3 y acumularse en presencia de H_2O en forma de H_2SO_4 en refrigeración.

La invención proporciona un proceso y un filtro para la eliminación de compuestos carbonosos y óxidos de nitrógeno, incluyendo NO_2 , CO , hidrocarburos restantes y la eliminación de hollín del gas de escape de gasóleo de acuerdo con las reacciones anteriores. El filtro es un filtro de flujo de membrana, que proporciona un área máxima de superficie y una trayectoria del flujo que crea solamente una diferencia de presión moderada.

Mediante el proceso de acuerdo con la invención la temperatura, donde puede tener lugar la eliminación de impurezas del gas de escape mencionada anteriormente, se rebaja mediante una acción combinada de un aditivo organometálico transportado por el combustible y el filtro de flujo de membrana catalizado.

El cuerpo del filtro se prepara a partir de SiC , que tiene una mayor capacidad calorífica, una mayor conductividad térmica y una mayor temperatura de descomposición que SiO_2 , Al_2O_3 y otros materiales seleccionados tradicionalmente para este fin. De este modo, si el carbono se acumula localmente en el filtro, el calor de oxidación formado se distribuye rápidamente, el aumento de temperatura es moderado y no mayor de lo que puede resistir el filtro.

El filtro se prepara en forma de partículas de SiC , que se sinterizan conjuntamente. Esto crea un material poroso con un tamaño de poro de 10 - 20 μ .

Se aplica una capa de TiO_2 sobre la superficie de las partículas de SiC y esta capa actúa como un vehículo catalizador. La capa de TiO_2 se aplica mediante inmersión para formar una capa de lavado y el grosor de la capa es de 50 - 100 nm. El TiO_2 es un material ventajoso para un vehículo catalizador de gas de escape, puesto que SO_2 no se acumulará en este material en forma de H_2SO_4 , lo que no es deseable, por ejemplo, en coches cuando se arrancan con el motor frío se produce una niebla de H_2SO_4 que sale del tubo de escape del coche.

El soporte catalizador se impregna con V_2O_5 , WO_3 , Pd y opcionalmente Pt.

ES 2 281 714 T3

Este catalizador reducirá NO_2 a N_2 , oxidará los hidrocarburos restantes y oxidará CO . El filtro atraparé las partículas de hollín y el catalizador oxidará el hollín a CO_2 cuando el motor esté funcionando a temperaturas de funcionamiento normales.

5 El filtro para uso en la invención ha demostrado reducir NO_2 , CO , hidrocarburos restantes y hollín a un nivel bajo. Esto parece a partir de los resultados de ensayo a continuación.

10 El filtro para uso en la invención se prepara aplicando TiO_2 sobre las partículas de SiC del filtro de flujo de membrana mediante el método de recubrimiento por lavado sumergiendo el filtro en una suspensión acuosa de TiO_2 seguido de secado y calcinación a 550°C durante 2-5 horas y repitiendo esto una o más veces.

15 El filtro se impregna con 20-50 g de V_2O_5 por litro de filtro, preferiblemente 25-35 g/litro, y 1-50 g de WO_3 por litro de filtro, preferiblemente 25-35 g/litro llenando los poros del filtro recubierto con una solución de sales inorgánicas de vanadio y tungsteno estabilizada por agentes complejantes orgánicos conocidos en la bibliografía. Dicho filtro impregnado se seca y calcina a 550°C durante 2-5 horas para descomponer las sales en los óxidos correspondientes.

20 Finalmente, el filtro se impregna con 0,25-1 g de Pd por litro de filtro, preferiblemente 0,4-1 g/litro y opcionalmente con 0-2 g de Pt por litro de filtro, preferiblemente 0,0-0,4 g/litro. La impregnación se realiza con Pd y opcionalmente sales de Pt mediante el llenado de los poros seguido del secado y descomposición a 350°C en el estado metálico de los metales nobles.

25 En la Fig. 1 se muestra un filtro de flujo de membrana. El gas de escape se introduce en la entrada 2. El filtro contiene varios canales paralelos, canales de entrada 3 e igualmente tantos canales de salida 4. Los canales de entrada están abiertos en la entrada y cerrados a la salida del filtro, mientras que los canales de salida están cerrados en la entrada y abiertos a la salida del filtro. El filtro está hecho de partículas de SiC sinterizado, y de este modo las membranas 5 son porosas. El gas de escape fluye a través de los canales de entrada 3, a través de las membranas porosas 5, hasta los canales de salida 4 y fuera del filtro 1.

30 En la Fig. 2 se ve el filtro desde uno de los extremos.

En la Fig. 3, se muestra la superficie 10 de un filtro de partículas de SiC sobre la que se aplica el TiO_2 poroso 11. Los poros 12 del TiO_2 11 se impregnan sobre la superficie 13 con el catalizador 14.

35 En la Fig. 4 se observan las partículas en una parte de la membrana del filtro. La Fig. 4 es una foto tomada mediante un microscopio de barrido electrónico. Cada una de las partículas sinterizadas en la foto está cubierta con una capa porosa de TiO_2 .

Ejemplos

40 Ejemplo 1

Un filtro de flujo de membrana de SiC se cubrió con un recubrimiento por lavado de TiO_2 correspondiente a 80 g de TiO_2 por litro de filtro después de la calcinación.

45 Se impregnó con V y W correspondiente a un total de 50 g de óxidos por litro de filtro después de la calcinación con V constituyendo el 30% en peso del total de metales impregnados. Finalmente, el filtro se impregnó con 0,5 g de Pd por litro de filtro.

50 Ejemplo 2

Un filtro preparado de acuerdo con el método en el Ejemplo 1 seguido de impregnación con 2 g de Pt por litro de filtro.

55 Ejemplo 3

60 Un filtro de flujo de membrana de SiC se cubrió con un recubrimiento por lavado de TiO_2 correspondiente a 85 g de TiO_2 por litro de filtro después de la calcinación.

65 Se impregnó con V correspondiente a un total de 25 g de óxidos por litro de filtro después de la calcinación. Finalmente, el filtro se impregnó con 0,4 g de Pd por litro de filtro seguido de impregnación con 0,4 g de Pt por litro de filtro.

ES 2 281 714 T3

Resultados del Ensayo

Los primeros ensayos de emisión de un motor diesel en un banco de ensayo se realizaron a dos temperaturas de gas de escape.

Un gas de escape que contenía partículas de hollín, N₂, O₂ al 11-13%, CO₂ al 5-8%, agua y 300-750 ppm de NO_x, 50 ppm de NO₂, 30-90 ppm de hidrocarburos restantes, 100-120 ppm de CO y otros constituyentes secundarios, que no se analizaron, se pasó a través de los filtros de la invención. Los resultados del ensayo se muestran en las Tablas 1 y 2.

Se realizaron dos ensayos más de emisión de un motor diesel en un banco de ensayo a dos temperaturas de gas de escape.

En las Tablas 1 y 2, la muestra 1 se refiere a un filtro preparado de acuerdo con el Ejemplo 1, la muestra 2 con el Ejemplo 2 y la muestra 3 con el Ejemplo 3. Técnica anterior se refiere a resultados de ensayo descritos en la Publicación de Patente Europea N° 0 888 816, Tablas 2 y 3, donde los ensayos se realizaron a 350°C y 450°C en un banco de ensayo similar. Los ensayos del filtro de la invención se realizaron a 360°C y 470°C. A la salida del filtro, se determinó la composición del gas mediante métodos analíticos convencionales. Las partículas de hollín se recogieron en un filtro de vidrio acondicionado y se pesaron después de cierto tiempo de funcionamiento constante del motor.

Además, la temperatura para la oxidación de las partículas de hollín recogidas en el filtro revestido de la invención, se determinó aumentando la temperatura del gas de escape y midiendo simultáneamente la diferencia de presión sobre el filtro. Cuando comienza a eliminarse el hollín por oxidación, la diferencia de presión comienza a disminuir y se anota la temperatura correspondiente.

Las Tablas muestran reducción del porcentaje de contenido de NO₂, hidrocarburos restantes (HC), CO y materiales particulados (MP), y la inferior temperatura de oxidación de C a CO₂ se muestra en las últimas columnas.

TABLA 1

Resultados para temperatura de gas de escape 360°C

N° de Muestra	% de Reducción de NO ₂	% de Reducción de HC	% de Reducción de CO	% de Reducción de MP	Temperatura para la eliminación de C
1	70	83	92	97	450
2	55	81	99	94	420
3	64	83	61	95	> 550
técnica anterior 350°C	12-42	31-60	- (menos) 13-30	16-22	NA

ES 2 281 714 T3

TABLA 2

Resultados para temperatura de gas de escape 470°C

Nº de Muestra	% de Reducción de NO ₂	% de Reducción de HC	% de Reducción de CO	% de Reducción de MP	Temperatura para la eliminación de C
1	10	80	95	98	450
2	5	74	52	97	420
3	16	77	99	93	> 550
técnica anterior 450°C	36-45	76-90	51-66	16-27	NA

Debe observarse que los resultados de la técnica anterior se refieren a "reducción de NO_x" y que las cifras para la reducción de NO₂ no se incluyen en la Publicación de Patente Europea Nº EP 0 888 816. De este modo, los resultados no pueden compararse directamente.

A partir de los resultados de ensayo en las Tablas 1 y 2 parece que el filtro de la invención ya es altamente activo a 360°C y que atrapa muy eficazmente partículas de hollín.

Los resultados también muestran la importancia de la presencia de W para la oxidación de carbono.

Los motores en coches y camiones funcionan con variaciones de temperatura y aún así el gas de escape en periodos está a aproximadamente 400°C, algunas veces también estará por encima de los 500°C y las partículas de carbono se oxidan. Además, puesto que la oxidación es una reacción exotérmica calentará el filtro, que después mantiene la temperatura requerida para la oxidación durante un periodo de tiempo. Esto se realiza sin problemas en un filtro de SiC con la alta capacidad calorífica y alta temperatura de descomposición.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para purificación catalítica de gas de escape de la combustión de un combustible diesel que comprende

5 pasar el gas de escape a través de un filtro de flujo de membrana provisto de material que es activo catalítico en la reducción de óxidos de nitrógeno a nitrógeno y la oxidación de compuestos carbonosos a dióxido de carbono y agua, preparándose el filtro de flujo de membrana a partir de partículas de carburo de silicio sinterizado y estando provisto de una capa de dióxido de titanio en la superficie de cada partícula y comprendiendo el material activo catalítico óxidos de

10 20-50 g de V_2O_5 por litro de filtro, preferiblemente 25-35 g/litro;

1-50 g de WO_3 por litro de filtro, preferiblemente 25-35 g/litro;

15 0,25-1 g de Pd por litro de filtro, preferiblemente 0,4-1 g/litro; y

hasta 2 g de Pt por litro de filtro, preferiblemente hasta 0,4 g/litro.

20 2. Un filtro de flujo de membrana para uso en la purificación de gas de escape de un motor diesel, preparándose el filtro de flujo de membrana a partir de partículas de carburo de silicio sinterizado y estando provisto de una capa porosa de dióxido de titanio en la superficie de cada partícula y comprendiendo el material activo catalítico soportado por el dióxido de titanio óxidos de vanadio, tungsteno, paladio metálico y opcionalmente platino metálico, donde el material activo catalítico comprende

25 20-50 g de V_2O_5 por litro de filtro, preferiblemente 25-35 g/litro;

1-50 g de WO_3 por litro de filtro, preferiblemente 25-35 g/litro;

30 0,25-1 g de Pd por litro de filtro, preferiblemente 0,4-1 g/litro; y

hasta 2 g de Pt por litro de filtro, preferiblemente hasta 0,4 g/litro.

35 3. Un sistema de gas de escape de motores diesel que comprende un filtro de flujo de membrana de acuerdo con la reivindicación 2.

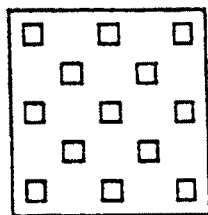
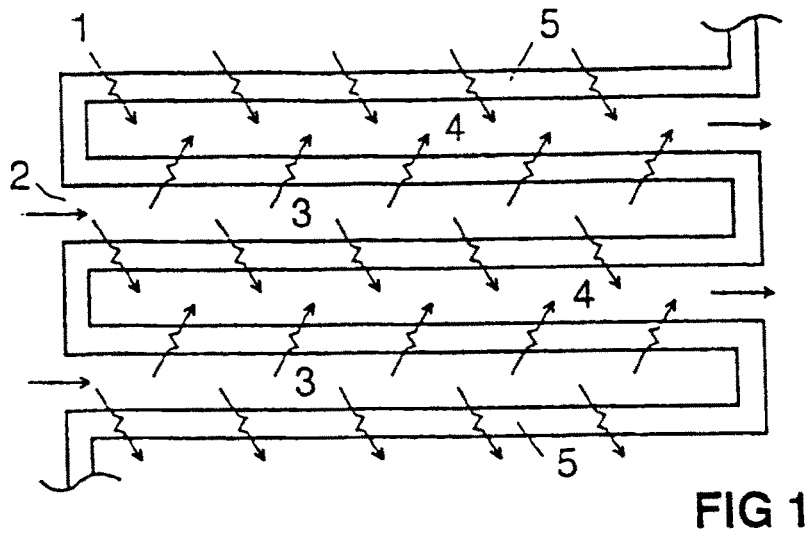


FIG 2

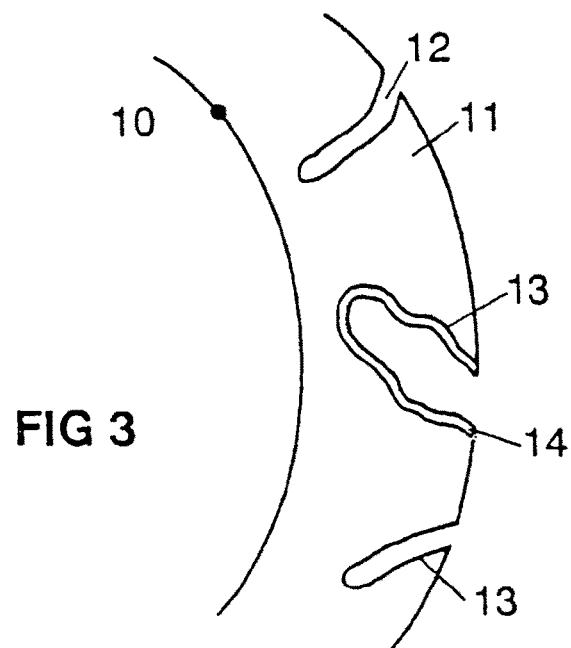


FIG 4

