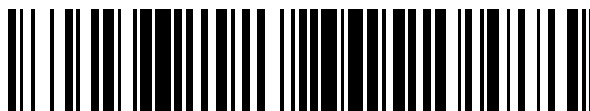


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 890**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 23/89 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2007** **E 07019536 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014** **EP 1916029**

54 Título: **Método y aparato para la purificación del gas de escape de un motor de ignición por compresión**

30 Prioridad:

23.10.2006 DK 200601364

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

11.07.2014

73 Titular/es:

HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Nymøllevej 55
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

DAHL, SØREN;
JOHANSEN, KELD;
PEHRSON, SØREN y
MOGENSEN, GURLI

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 475 890 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

Método y aparato para la purificación del gas de escape de un motor de ignición por compresión.

CAMPO DE LA INVENCION

- La presente invención se refiere a un método para la purificación del gas de escape de un motor de ignición por compresión de combustión pobre tal como un motor diesel y un aparato para uso en dicho método. En particular, la invención está dirigida a la eliminación de dióxido de nitrógeno (NO_2) por reducción a monóxido de nitrógeno (NO) cuando reacciona el dióxido con monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y/u hollín que está contenido en el gas de escape en presencia de un catalizador. El aparato, que es adecuado para empleo en el método comprende un filtro de partículas que está recubierto con dicho catalizador.
- La invención es útil en particular en conexión con motores de ignición por compresión de combustión pobre.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los motores de ignición por compresión convencionales de combustión pobre tales como motores diesel producen emisiones diesel de materia particulada (PM) que incluyen hollín y fracciones orgánicas volátiles y solubles. Los límites futuros legislados para PM requieren la instalación de un filtro de partículas en el sistema de escape.

- Un problema conocido con los filtros de hollín es que los mismos se atascan con hollín durante la operación, lo cual requiere la regeneración continua o periódica a fin de prevenir una caída de presión excesiva a través del filtro. La regeneración periódica se realiza convencionalmente por aumento de la temperatura en el sistema de escape hasta una temperatura a la cual el hollín capturado se oxida a componentes gaseosos y se retira así del filtro.

- Típicamente, el aumento de temperatura requerido se obtiene por inyección de combustible suplementario, el cual se quema sobre un catalizador de oxidación diesel (DOC) situado en el sistema de escape aguas arriba del filtro. Un DOC está instalado ya en muchos vehículos diesel a fin de cumplir los límites de emisiones para hidrocarburos y CO . Tanto la caída de presión incrementada a lo largo del filtro como la regeneración periódica dan lugar a una penalización por combustible comparada con un sistema de gas de escape del motor sin un filtro de partículas.

- Se han desarrollado diferentes sistemas a fin de reducir esta penalización por combustible. Un sistema de este tipo se da a conocer en la patente U.S. No. 4.902.487, que ha sido comercializado como la "Trampa de Regeneración Continua". En este sistema, se utiliza NO_2 para la combustión del material particulado diesel depositado sobre un filtro a temperatura más baja que la posible con el oxígeno disponible también en el gas. El NO_2 se obtiene por oxidación de NO que está presente en el gas de escape a través de un catalizador adecuado situado aguas arriba del filtro. Este catalizador de oxidación de NO contiene típicamente Pt, que es conocido como un catalizador de oxidación de NO excelente. Para aumentar adicionalmente el contenido de NO_2 en el gas de escape, los filtros se han recubierto también con un catalizador que contiene Pt. Como desventaja de tales sistemas, pudiendo pasar el NO_2 a través del filtro por deslizamiento y expulsarse indeseablemente a la atmósfera, cuando existe insuficiente PM en el filtro para reaccionar con el NO_2 generado sobre el catalizador de oxidación o la temperatura del gas de escape es inferior a un intervalo preferido para combustión de PM en NO_2 .

- DE 102005027063A1 da a conocer un dispositivo para postratamiento de gases de escape que contienen oxígeno de un motor de combustión interna que tiene un convertidor catalítico de reducción del dióxido de nitrógeno que está provisto al final del flujo del dispositivo de postratamiento del gas de escape que está provisto con un catalizador de oxigenación y/o un filtro de hollín. El catalizador SCR para la reducción del dióxido de nitrógeno está impregnado con pequeñas cantidades de metales del grupo del platino.

- WO06040533A1 se refiere a la descomposición de dióxido de nitrógeno en monóxido de nitrógeno en un motor de combustión interna de combustión pobre por contacto de un óxido metálico ácido con gas de escape. El óxido metálico ácido se selecciona del grupo constituido por zeolitas, dióxido de titanio impurificada con wolframio, sílice-dióxido de titanio, dióxido de circonio-dióxido de titanio, gamma-alúmina, sílice amorfa-alúmina y mezclas de los mismos.

- EP 1.338.322 da a conocer un sistema de purificación del gas de escape y un filtro catalizado con un catalizador que contiene un elemento del Grupo VIa y el Grupo VIII de la Tabla Periódica y un cocatalizador de cerio, lantano, bario y/o calcio.

- EP 1.493.484 se refiere a un proceso y un filtro para purificación catalítica del gas de escape de un motor diesel por medio de un filtro de flujo de pared provisto de un material que es catalíticamente activo en la reducción de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno y oxidación de los compuestos carbonosos a dióxido de carbono y agua. El filtro de flujo de pared se prepara a partir de carburo de silicio y está provisto de una capa de dióxido de titanio en su superficie y en donde el material catalítico activo comprende óxidos de vanadio, wolframio y paladio metálico.

JP 2002204956 menciona un cuerpo catalizador para tratamiento del gas de escape de un motor de combustión interna y comprende una composición que contiene cerio, circonio, y aluminio.

US 2004/0043897 describe un método y un catalizador para la descomposición catalítica de los óxidos de nitrógeno en el gas de escape de un motor con oscilación entre condiciones ricas y pobres en nitrógeno y oxígeno. El catalizador comprende un primer compuesto, seleccionado de rodio, paladio, óxido de rodio, óxido de paladio y mezclas de los mismos, y un segundo compuesto, seleccionado de dióxido de circonio, óxido de cerio, óxido de plaseodinio y/u óxido de neodimio y mezclas de los mismos. El catalizador puede estar constituido por Pd y CsO₂ que está estabilizado con ZrO₂.

US 2004/0219077 se refiere a un filtro catalizado para la eliminación de partículas carbonosas del escape de motores diesel. El catalizador depositado sobre el filtro es activo en la oxidación de componentes oxidables y las partículas carbonosas atrapadas en el filtro y comprende platino, un componente de cerio y opcionalmente dióxido de circonio y alúmina.

El NO₂ es tóxico en dosis bajas. Es preocupante que los niveles de NO₂ en las ciudades y autopistas europeas aumentan [Véanse las presentaciones de "NO₂ Workshop, Múnich, febrero 2006"]. Las autoridades legislativas han comenzado por esta razón a considerar la limitación de la cantidad de NO₂ a un nivel aceptable que sea permisible en el gas de escape. Por ejemplo, la media anual en el centro de Stuttgart fue en 2004 68 µg/m³, que deberá reducirse por ley a un límite de 40 µg/m³ de NO₂ (media anual) en Stuttgart en 2010. De acuerdo con ello, se supone que la reducción tanto de PM como de NO₂ en las emisiones de los gases de escape a la atmósfera será exigida por ley.

Es por consiguiente un objeto general de la presente invención proporcionar un método y aparato para la reducción sustancial de NO₂ y preferiblemente NO₂ y PM en el gas de escape de un motor de ignición por compresión.

SUMARIO DE LA INVENCION

De acuerdo con el objeto general anterior, esta invención proporciona un método para la eliminación de la emisión de NO₂ de un motor de ignición por compresión de combustión pobre, en donde el gas de escape del motor que contiene NO₂ se pone en contacto con un catalizador que es activo en la reducción de NO₂ a NO, estando constituido el catalizador por Pd y CeO₂ estabilizado con ZrO₂ y estando soportado sobre o en el interior de las paredes de un filtro de partículas, y reduciendo con ello el NO₂ contenido en el gas de escape a NO por reacción con CO, hidrocarburos y el hollín que están presentes en el gas de escape y en el filtro.

La invención proporciona adicionalmente un aparato para uso en el método de acuerdo con la invención, que comprende un sistema de gases de escape del motor provisto de un catalizador soportado sobre o en el interior de las paredes de un filtro de partículas, en el que el catalizador es eficaz en la reacción de NO₂ con CO, hidrocarburos y hollín a NO y está constituido por Pd y CeO₂ que está estabilizado con ZrO₂.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo con la invención, el catalizador de reducción de NO₂ se encuentra en forma de recubrimiento sobre un filtro de partículas diesel. Este filtro puede ser cualquier tipo conocido tal como un filtro monolítico cerámico de flujo de pared, filtro de fibras cerámicas o filtro de metal sinterizado. Los componentes principales del filtro monolítico de flujo de pared son preferiblemente carburo de silicio, cordierita o titanato de alúmina.

El recubrimiento catalítico comprende paladio en una cantidad de 0,2 a 5 g/l de filtro y más preferiblemente 0,5 a 2 g/l de filtro.

El recubrimiento catalítico está constituido por Pd y CeO₂ estabilizado con ZrO₂.

Los componentes del recubrimiento catalítico pueden aplicarse a filtros por cualquier método conocido en la técnica. Estos métodos incluyen la secuencia de recubrimiento delgado, impregnación, secado, calcinación y reducción. El catalizador puede estar dispuesto dentro de la pared del filtro y/o fuera de la pared del filtro.

En una realización de la invención, este filtro está situado en el sistema de escape de un motor de ignición por compresión de combustión pobre, v.g. un motor diesel, como se muestra en Fig. 1, donde

(1) es un motor de ignición por compresión de combustión pobre, que incluye opcionalmente un sistema para inyección de combustible suplementario a fin de elevar la temperatura del escape para regeneración de un filtro de partículas por combustión del hollín y que incluye opcionalmente un sistema para inyección de catalizador transportado por el combustible a fin de disminuir la temperatura de combustión del hollín en el filtro de partículas;

(2) es un Catalizador de Oxidación Diesel (DOC) soportado sobre un monolito de flujo continuo capaz de oxidar hidrocarburos y CO para disminución de la emisión de estos componentes y para aumento de la temperatura de escape si se inyecta combustible suplementario a fin de regenerar el sitio de partículas. El DOC puede oxidar también opcionalmente NO a NO₂ a fin de oxidar continuamente el hollín a temperatura más baja por el NO₂:

(3) es un filtro de partículas recubierto de acuerdo con la presente invención, que da como resultado una reducción de la cantidad de emisiones de NO₂ y PM. El NO₂ se reduce a NO por reacción con CO, hidrocarburos y hollín. El recubrimiento catalítico reduce también la temperatura requerida para regenerar el filtro de partículas.

- 5 En otra realización de la invención, este filtro 3 está situado en el sistema de escape de un motor de ignición por compresión de combustión pobre, v.g. un motor diesel como se muestra en Fig. 2. (1) es un motor de ignición por compresión de combustión pobre que incluye opcionalmente un sistema para inyección de combustible suplementario a fin de elevar la temperatura del escape para regeneración de un filtro de partículas por combustión del hollín y que incluye opcionalmente un sistema para inyección de catalizador transportado por el combustible a fin de 10 de aminorar la temperatura de combustión del hollín en el filtro de partículas. (3) es el filtro de partículas recubierto conforme a la presente invención, que da como resultado una reducción de ambas emisiones de NO₂ y PM. NO₂ se reduce en su mayor parte a NO por reacción con reductores presentes en el gas de escape. Estos reductores pueden ser CO, hidrocarburos y hollín. El recubrimiento catalítico reduce también la temperatura requerida para regenerar el filtro de partículas. Adicionalmente, el filtro catalizado es capaz de reducir las emisiones de CO e 15 hidrocarburos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1:

- Un filtro de partículas diesel de flujo de pared de SiC disponible comercialmente de 3,3 litros se recubre por pasos 20 convencionales de impregnación, secado y calcinación con CeO₂, ZrO₂ y PdO dentro de la pared del filtro. El contenido de Ce es 45 g/l de filtro, el contenido de Zr 9,4 g/l de filtro y el contenido de Pd 1,5 g/l de filtro.

El filtro se ensaya en el sistema de escape de un banco de motores equipado con un motor HDI de 1,4 l de un modelo Citroën C2 - 2004. El esquema corresponde a Fig. 1. Durante el test, se monitorizan los niveles de CO, hidrocarburos, NO y NO_x en el gas de escape después de pasar por el filtro. El motor se hace funcionar a 2500 rpm y la carga se modifica a fin de determinar la actividad del catalizador a diferentes temperaturas del filtro.

- 25 Las concentraciones medidas de NO y NO₂ se resumen en la Tabla 1 y en Fig. 3, donde la conversión de NO₂ obtenida por comparación con las medidas en un filtro sin recubrimiento se representa gráficamente en función de la temperatura del filtro. La concentración de NO₂ en el gas se determina sustrayendo la concentración de NO de la concentración de NO_x. Se observa que NO₂ se convierte principalmente en NO, cuando la temperatura del filtro es inferior a 300°C y forma NO₂ suplementario cuando la temperatura del filtro es superior a 300°C. Durante un ciclo 30 estándar de conducción, esto conduce a eliminación neta de NO₂, dado que la temperatura de escape es principalmente inferior a 300°C. Esto se describe en el Ejemplo 2.

- La capacidad del filtro para quemar el hollín se cuantifica con la temperatura del punto de equilibrio, que es la temperatura del filtro cuando la caída de presión a través del filtro es constante, dado que la cantidad de hollín capturada por el filtro es igual al hollín que se elimina por oxidación. La temperatura del punto de equilibrio es 400°C. 35 Para un filtro sin recubrimiento, esta temperatura es superior a 450°C en el mismo protocolo de test en el banco de motores.

Las tasas de conversión de CO e hidrocarburos se determinan de igual manera. Las temperaturas para conversión del 50% de ambos componentes del escape son inferiores a 200°C.

- 40 Tabla 1: Concentración de NO y NO_x medida en el banco de motores descrito en el Ejemplo 1 para un filtro de partículas de SiC de flujo de pared sin recubrimiento y el filtro descrito en el Ejemplo 1.

Tabla 1

Potencia del motor (kW)	Salida del filtro sin recubrimiento		Salida del filtro recubierto del Ejemplo 1			
	NO _x (ppm)	NO (ppm)	T Filtro (°C)	NO _x (ppm)	NO (ppm)	Conversión de NO ₂ (%)
2	79	38	144	84	84	100
4	99	55	171	104	99	89
6	128	78	198	128	122	88
8	161	112	221	153	148	90
12	276	228	256	264	247	65
16	411	361	291	391	351	20

20	581	519	321	565	495	-13
24	733	661	358	700	590	-53
28	1017	875	376	1050	861	-33
32	1473	1242	407	1353	1097	-11

Ejemplo 2:

- 5 Un filtro de SiC de flujo de pared y de 3,3 litros recubierto con catalizador como se describe en el Ejemplo 1 se utiliza para reemplazar un filtro sin recubrimiento en un Citroën Xsara Picasso de 1,6 l HDI - modelo del año 2006. El filtro está dispuesto aguas abajo de un catalizador DOC que contiene Pt. Se añade al diesel catalizador transportado por el combustible para reducir la temperatura de oxidación del hollín. La disposición corresponde a la esquematizada en Fig. 1.

Antes y después de reemplazar el filtro, el vehículo se ensaya en el ciclo de conducción estandarizada NEDC, mientras se monitorizan las emisiones. Los resultados acumulados se muestran en la Tabla 2.

- 10 Tabla 2: Emisiones medidas en el test NEDC en Citroën Xsara Picasso equipado con un motor HDI de 1,6 l y con un DOC que contiene Pt aguas arriba del filtro. Se compara un filtro de partículas sin recubrimiento con un filtro recubierto con catalizador como se describe en el Ejemplo 1.

Tabla 2

Test NEDC	HC (g/km)	NO (g/km)	NOX (g/km)	NO ₂ (NO _x - NO) (g/km)	CO ₂ (g/km)	CO (g/km)	PM (g/km)
Pt/DOC + Filtro sin recubrimiento	0,04	0,114	0,202	0,088	115	0,027	0,0028
Pt/DOC + Filtro recubierto con catalizador del Ejemplo 1	0,00	0,159	0,183	0,024	116	0,024	0,0044

REIVINDICACIONES

1. Un método para la eliminación de las emisiones de NO_2 de un motor de ignición por compresión de combustión pobre, en donde el gas de escape del motor que contiene NO_2 se pone en contacto con un catalizador que es activo en la reducción de NO_2 a NO , estando constituido el catalizador por Pd y CeO_2 estabilizado con ZrO_2 y estando soportado sobre o en el interior de las paredes de un filtro de partículas, y reduciendo con ello el NO_2 contenido en el gas de escape a NO por reacción con CO, hidrocarburos y hollín que están presentes en el gas de escape y en el filtro.
2. Un aparato para uso en el método conforme a la reivindicación 1, que comprende un sistema de gas de escape de un motor provisto de un catalizador soportado sobre o en el interior de las paredes de un filtro de partículas, siendo el catalizador eficaz en la reacción de NO_2 con CO, hidrocarburos y hollín a NO y estando constituido por Pd y CeO_2 que está estabilizado con ZrO_2 .

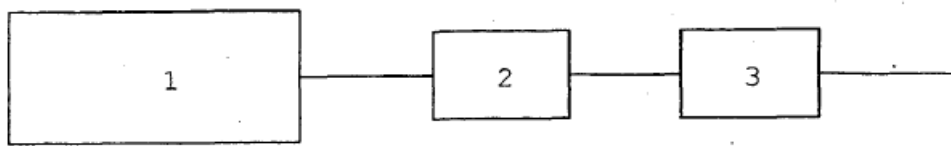


Fig. 1

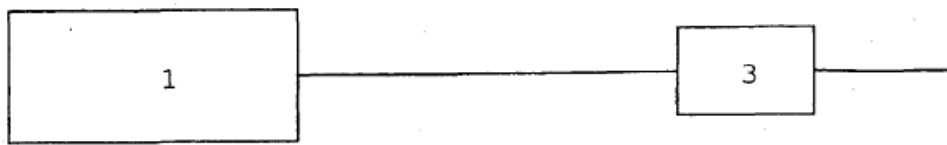


Fig. 2

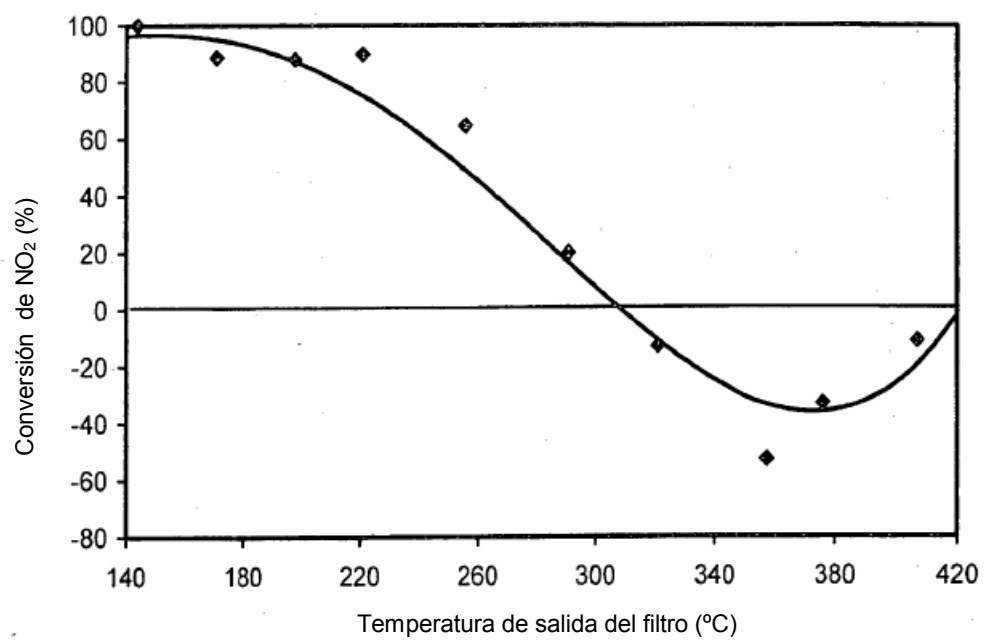


Fig. 3