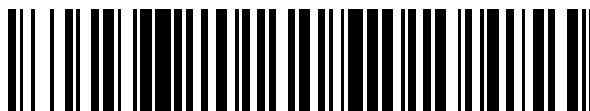


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 289**

51 Int. Cl.:

B01J 37/02	(2006.01) B01J 37/00	(2006.01)
B01J 37/03	(2006.01) B05D 3/02	(2006.01)
B01J 37/04	(2006.01)	
B01J 35/00	(2006.01)	
B01J 23/44	(2006.01)	
B01J 23/72	(2006.01)	
B01J 29/76	(2006.01)	
B01J 29/85	(2006.01)	
B01J 35/02	(2006.01)	
B01J 35/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2011 E 11740558 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.12.2014 EP 2635375**

54 Título: **Método para la preparación de un filtro de material en forma de partículas catalizado y filtro de material en forma de partículas catalizado**

30 Prioridad:

02.11.2010 DK 201000991
09.12.2010 DK 201001111

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JOHANSEN, KELD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 531 289 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 para la preparación de un filtro de material en forma de partículas catalizado y filtro de material en forma de partículas catalizado.

5 La presente invención se refiere a filtros de material en forma de partículas diesel, catalizados, multifuncionales. En particular, la invención se refiere a un método para la preparación de filtros de material en forma de partículas catalizados que tienen tanto una actividad en la eliminación de óxidos de nitrógeno por el procedimiento de reducción catalítica selectiva (SCR, por sus siglas en inglés) conocido y actividad de oxidación para la conversión oxidativa de hidrocarburos y monóxido de carbono contenido en el gas de escape en agua y dióxido de carbono y la conversión de exceso de amoníaco usado como agente reductor en el SCR en nitrógeno.

10 La invención proporciona además un filtro de material en forma de partículas, catalizado, catalizado con un catalizador SCR en su entrada/lado de dispersión y paredes del filtro y con catalizador de síntesis de amoníaco junto con un catalizador de oxidación en la salida/lado de permeación del filtro.

15 Además de hidrocarburos no quemados, el gas de escape diesel contiene óxidos de nitrógeno (NOx) y materia en forma de partículas. NOx, hidrocarburos y materia en forma de partículas son materiales y compuestos químicos que representan un riesgo para la salud y para el medio ambiente y se deben reducir o retirar del gas de escape del motor haciendo pasar el gas de escape a través de un filtro de partículas y diversas unidades catalíticas.

Típicamente, estos filtros son filtros de flujo de pared de panal, en los que la materia en forma de partículas es capturada sobre o en las paredes de separación del filtro de panal.

20 Además de un filtro de material en forma de partículas, los sistemas limpiadores de gas de escape descritos en la técnica comprenden además, una unidad catalítica que es activa en la reducción selectiva de NOx por reacción con amoníaco a nitrógeno y un catalizador de oxidación diesel.

Para retirar el exceso de amoníaco inyectado en el gas de escape para uso en el SCR, una serie de los sistemas de limpieza de gas de escape conocidos comprende adicionalmente una unidad catalítica aguas abajo catalizando la conversión de amoníaco en nitrógeno, el denominado catalizador de síntesis de amoníaco.

25 Los filtros de material en forma de partículas diesel, multifuncionales, recubiertos con catalizadores que catalizan las reacciones mencionadas anteriores también son conocidos en la técnica.

En los filtros multifuncionales conocidos, los diferentes catalizadores están recubiertos de manera segmentada o por zonas en diferentes zonas del filtro.

30 El recubrimiento de manera segmentada o por zonas de diferentes catalizadores en el filtro es un procedimiento de preparación caro y difícil.

35 La Patente de EE.UU. 2010/0175372 describe en una realización un sistema de tratamiento de gas de escape, diesel, con un filtro catalizado con un catalizador SCR en el lado de dispersión del filtro y con un catalizador de oxidación de amoníaco y catalizador de oxidación diesel en el lado de permeación. El catalizador SCR tiene un recubrimiento delgado sobre el sustrato del filtro entero seguido por aplicación del catalizador de oxidación de amoníaco en los canales del filtro de salida. El catalizador de oxidación diesel se aplica como una capa sobrepuesta sobre el catalizador de oxidación de amoníaco en los canales de salida.

Comparado con la técnica conocida, la presente invención sugiere un método más fácil para la preparación de filtros de material en forma de partículas catalizados con diferentes catalizadores para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno con amoníaco y eliminación de hidrocarburos, monóxido de carbono y amoníaco en exceso.

40 De acuerdo con esto, la invención proporciona un Método para la preparación de un filtro de material en forma de partículas catalizado que comprende las etapas de:

a) proporcionar un cuerpo de filtro poroso que tiene un lado de dispersión y un lado de permeación;

45 b) proporcionar un recubrimiento delgado catalítico que contenga partículas de una primera composición catalítica que sea activa en reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno junto con partículas de segunda composición catalítica que sea activa en oxidación de monóxido de carbono, hidrocarburos y amoníaco y partículas de una tercera composición catalítica que sea activa en oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno junto con la segunda composición catalítica, en la que las partículas de la primera composición catalítica tiene un tamaño de partícula del modo menor que el tamaño de poro medio del filtro de material en forma de partículas y en la que las partículas de la segunda y tercera composición catalítica tienen un tamaño de partícula de modo mayor que el tamaño de poro medio del filtro de material en forma de partículas;

50 c) recubrir el cuerpo del filtro con el recubrimiento delgado del catalizador por introducción del recubrimiento delgado en el extremo de salida del lado de permeación y

d) secar y tratar por calor el cuerpo del filtro recubierto para obtener el filtro de material en forma de partículas catalizadas.

5 El término "extremo de entrada" usado anteriormente y en la siguiente descripción significa el extremo del filtro y los canales que están en contacto por gas no filtrado y "extremo de salida" significa el extremo del filtro y los canales en los que el gas del filtro sale del cuerpo del filtro.

Los términos "lado de dispersión" y "lado de permeado" como se usa en la presente memoria se refieren a pasos de flujo del filtro frente al material en forma de partículas que contiene gas de escape y a pasos de flujo frente al gas de escape filtrado, respectivamente.

10 La principal ventaja del método según la invención es que el filtro puede ser recubierto con un único recubrimiento delgado que contiene tres tipos de formulación catalítica catalizando diferente reacción. Cuando se introduce el recubrimiento delgado en el extremo de salida del lado de permeación, las partículas de catalizador SCR difundirán en la pared porosa del filtro y al lado de dispersión, mientras el catalizador de oxidación de hidrocarburo/monóxido de carbono y las partículas de catalizador de oxidación de amoníaco son retenidas fuera de los poros de las paredes de separación en el lado de permeación del filtro. De ese modo, la preparación de un filtro catalizado multifuncional se ha mejorado mucho en términos de un montaje de producción más fácil y más económico.

Una ventaja más de recubrir un filtro con diferentes tipos de catalizadores en forma de una mezcla de partículas catalíticas se encuentra en una transferencia de calor y calentamiento mejorados durante el inicio en frío. Como resultado, es posible iniciar la inyección de un agente reductor y la eliminación de la reacción de NOx de SCR más temprana después del inicio que se conoce hasta ahora.

20 Según una realización de la invención, las primeras partículas catalíticas en el principio activo de recubrimiento delgado en la reducción catalítica selectiva de NOx comprenden al menos uno de: una zeolita, un silicoaluminofosfato, una zeolita de intercambio iónico o un silicoaluminofosfato activado con hierro y/o cobre, uno o más óxidos de metales básicos y un soporte catalítico de al menos uno de: óxido de cerio mezclado con óxido de tungsteno sobre un soporte de titania, un soporte de alúmina, un soporte de circonia o soporte de sílice.

25 Las zeolitas preferidas para uso en la invención son zeolita beta o una zeolita chabazita.

Un silicoaluminofosfato preferido con estructura de chabazita para uso en la invención es SAPO 34 activado con cobre.

30 Según otra realización más de la invención, la segunda composición catalítica que es activa en oxidación de hidrocarburos, monóxido de carbono y amoníaco comprende una mezcla de platino y paladio soportada sobre al menos uno de: alúmina, titania, ceria, sílice y circonia.

En una realización más de la invención, la tercera composición catalítica que es activa en la oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno comprende una zeolita activada con cobre y/o hierro o un silicoaluminofosfato activado con cobre y/o hierro con estructura de chabazita, preferiblemente la zeolita activada es una zeolita beta o una zeolita chabazita.

35 Para formar el recubrimiento delgado para uso en la invención, la primera, segunda y tercera composición catalítica, normalmente en forma de partículas se muelen o se aglomeran al tamaño de partícula requerido y se suspenden en agua o disolventes orgánicos, opcionalmente con adición de aglutinantes, potenciadores de la viscosidad, agentes espumantes u otros agentes auxiliares de elaboración.

40 El recubrimiento delgado se puede preparar suspendiendo las primeras, segundas y terceras partículas catalíticas como una sola suspensión o preparando tres suspensiones diferentes, a saber, una primera con las partículas de catalizador SCR, una segunda con las partículas catalíticas de oxidación de hidrocarburo/monóxido de carbono/amoníaco y una tercera con las partículas catalíticas de oxidación de amoníaco selectivas y mezclando las tres suspensiones en una relación en volumen para preparar el recubrimiento delgado con la cantidad requerida de las primeras, segundas y terceras partículas catalíticas.

45 Como se mencionó ya anteriormente, para permitir que las partículas de catalizador SCR se difundan con eficacia a las paredes de separación durante el recubrimiento delgado del filtro y para evitar que difundan las composiciones catalíticas de oxidación del lado de la permeación al lado de dispersión, el catalizador SCR tiene un tamaño de partícula medio menor que el diámetro de poro medio del filtro y las composiciones de catalizador de oxidación de amoníaco e hidrocarburo/monóxido de carbono tienen un tamaño de partícula medio mayor que el diámetro de poro medio.

50 Según una realización preferida de la invención, el filtro está en forma de un monolito de flujo de pared con una pluralidad de pasos longitudinales divididos por paredes porosas longitudinales, lado de dispersión de los pasos con un extremo de entrada abierto y un extremo de salida que está taponado con tapones y lado de permeación de los pasos con un extremo de entrada que está taponado con tapones y un extremo de salida abierto.

El cuerpo del filtro lleva un recubrimiento delgado según la práctica común incluyendo aplicar succión por vacío por el filtro, presurizando el recubrimiento delgado o por recubrimiento por inmersión.

Cuando se usa el procedimiento de recubrimiento delgado a vacío, el vacío se crea en el extremo de entrada del lado de dispersión.

- 5 Cuando se usa el procedimiento de recubrimiento por inmersión, se sumerge el filtro y se sumerge sustancialmente en un baño del recubrimiento delgado con el extremo de salida del lado de permeación primero. En este procedimiento, el extremo de entrada del lado de permeación puede no estar taponado durante el recubrimiento.

La invención proporciona además un filtro de material en forma de partículas catalizado preparado según cualquiera de las realizaciones ya descritas según la invención.

- 10 Ejemplos de materiales de filtro adecuados para uso en la invención son: carburo de silicio, titanato de aluminio, cordierita, alúmina, mulita o combinaciones de los mismos.

La cantidad del primer catalizador sobre el filtro es típicamente 20 a 180 g/l y la cantidad de las composiciones catalíticas segunda y tercera sobre el filtro es típicamente 10 a 80 g/l. El catalizador total cargado en el filtro está típicamente en el intervalo de 40 a 200 g/l.

- 15 La ventaja de un filtro así preparado es una caída de presión reducida y una economía de combustible mejorada comparado con los sistemas de limpieza de gas de escape conocidos con unidades separadas de filtro y catalizador.

Ejemplo

Se aplica un cuerpo de filtro de flujo de pared de SiC taponado, de alta porosidad, convencional, con una porosidad de aproximadamente 60% y tamaño de poro medio de pared de aproximadamente 18 μm .

- 20 Se prepara una suspensión de un primer catalizador mezclando y dispensando 100 g de sílicoaluminofosfato SAPO-34 activado con cobre al 2% en 200 ml de agua desmineralizada por litro de filtro. Se añade un agente dispensador Zephyrym PD-7000 y un agente antiespumante. Se muele la suspensión en un molino de perlas. El tamaño de partícula promedio de la suspensión es entre 5 y 10 μm y menor que el diámetro de poro medio de los poros en la pared del filtro de flujo de pared.

- 25 Se prepara una suspensión de la segunda composición catalítica en una primera etapa a partir de una mezcla de platino y paladio (relación molar 1:3) depositada sobre partículas de alúmina de un tamaño medio de partícula mayor que el tamaño de poro medio de pared del filtro. Se prepara una suspensión de la mezcla mezclando 20 g de este polvo en 4 ml de agua desmineralizada por litro de filtro. En una segunda etapa, se prepara una suspensión de la tercera composición catalítica a partir de un polvo de zeolita beta con cobre al 1,0% con un tamaño de partícula del modo mayor que el tamaño de poro medio de la pared del filtro. La suspensión se prepara mezclando y dispensando 30 20 g del polvo de zeolita beta de cobre en 40 ml de agua desmineralizada por litro de filtro. Se añade un agente dispensador Zephyrym PD-7000 y un agente antiespumante. Se mezclan después las suspensiones de las dos etapas y se mezclan después y se dispersan además. Los tamaños de partícula del modo de la suspensión final es mayor que el diámetro de poro medio de los poros en la pared del filtro de flujo de pared.

- 35 Se mezcla después una suspensión de la composición de segundo catalizador y tercer catalizador combinada en la suspensión de la primera composición de catalizador SCR, según lo cual se obtiene la suspensión de catalizador de recubrimiento delgado final.

- 40 Se aplica recubrimiento delgado de la suspensión de catalizador final sobre el filtro del extremo de salida del lado del permeato del filtro por métodos de recubrimiento delgado clásicos. Después se seca y se calcina el filtro recubierto a 750°C.

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de un filtro de material en forma de partículas catalizado que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar un cuerpo de filtro poroso que tiene un lado de dispersión y un lado de permeación;
 - 5 b) proporcionar un recubrimiento delgado del catalizador que contenga partículas de una primera composición catalítica que sean activas en reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno junto con partículas de segunda composición catalítica que sean activas en oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos y amoníaco y partículas de una tercera composición catalítica que sean activas en oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno
 - 10 tamaño de partícula de modo menor que el tamaño de poro medio del filtro de material en forma de partículas y en el que las partículas de la segunda y tercera composición catalítica tienen un tamaño de partícula de modo mayor que el tamaño de poro medio del filtro de material en forma de partículas;
 - c) recubrir el cuerpo del filtro con el recubrimiento delgado del catalizador por introducción del recubrimiento delgado en el extremo de salida del lado de permeación y
 - 15 d) secar y tratar por calor el cuerpo de filtro recubierto para obtener el filtro de material en forma de partículas catalizado.
2. El método según la reivindicación 1, en el que la primera composición catalítica comprende al menos uno de: una zeolita activada con hierro y/o cobre, un sílicoaluminofosfato, una zeolita de intercambio iónico o un sílicoaluminofosfato, uno o más óxidos de metal básicos y un soporte de catalizador de al menos uno de: óxido de cerio mezclado con óxido de tungsteno sobre un soporte de titania, un soporte de alúmina, un soporte de circonia o un soporte de sílice y mezclas de los mismos.
- 20 3. El método según la reivindicación 2, en el que la zeolita es zeolita beta o una zeolita chabazita.
4. El método según la reivindicación 2, en el que el sílicoaluminofosfato con estructura de chabazita es catalizador SAPO 34 activado con cobre.
- 25 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la segunda composición catalítica comprende una mezcla de platino y paladio soportada sobre al menos uno de: soporte de alúmina, titania, ceria, sílice y circonia.
6. El método según la reivindicación 1 ó 5, en el que la tercera composición catalítica comprende una zeolita activada de cobre y/o hierro o un sílicoaluminofosfato activado con cobre y/o hierro con estructura chabazita.
- 30 7. El método según la reivindicación 6, en el que la zeolita es una zeolita beta o zeolita con estructura chabazita.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el filtro está en forma de un monolito de flujo de pared con una pluralidad de pasos longitudinales divididos por paredes porosas longitudinales, lado de dispersión de los pasos con un extremo de entrada abierto y extremo de salida taponado y lado de permeación de los pasos con un extremo de entrada taponado y un extremo de salida abierto.
- 35 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recubrimiento delgado se introduce desde el extremo de salida del lado de permeación.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el recubrimiento delgado se aplica previamente a taponar el extremo de entrada del lado de permeación.
- 40 11. Filtro de material en forma de partículas catalizado que se prepara según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.