

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 215**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94	(2006.01)	B01J 35/04	(2006.01)
B01J 23/89	(2006.01)		
B01J 29/08	(2006.01)		
B01J 29/40	(2006.01)		
B01J 29/70	(2006.01)		
B01J 37/02	(2006.01)		
F01N 3/035	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		
B01J 21/06	(2006.01)		
B01J 23/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2010 E 10005376 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2275194**

54 Título: **Filtro de partículas con función de retención del sulfuro de hidrógeno**

30 Prioridad:

17.07.2009 DE 102009033635

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

08.08.2016

73 Titular/es:

**UMICORE AG & CO. KG (100.0%)
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang, DE**

72 Inventor/es:

**DORNHAUS, FRANZ;
FRANTZ, STÉPHANIE y
GRISSTEDE, INA**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 579 215 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Filtro de partículas con función de retención del sulfuro de hidrógeno

5 **Descripción**

La presente invención se refiere a un filtro de partículas catalíticamente activo que tiene un efecto de retención de sulfuro de hidrógeno, además de las características típicas de los filtros de partículas. La invención se refiere además a un proceso de eliminación de óxidos de nitrógeno y partículas del gas de escape de motores de combustión interna que funcionan con mezcla predominantemente pobre (denominados “motores de mezcla pobre”) utilizando el filtro de partículas catalíticamente activo de la presente invención.

El gas de escape de los motores de mezcla pobre contiene, además de monóxido de carbono CO, hidrocarburos HC y óxidos de nitrógeno NO_x, un contenido relativamente alto de oxígeno, de hasta el 15% en volumen. Además, al menos en el caso de los motores diésel, se produce también una emisión de partículas, consistente en su mayor parte en restos de hollín y, en algunos casos, aglomerados orgánicos, y que resulta de una combustión incompleta del combustible en el cilindro.

El cumplimiento de los límites de emisiones prescritos por la legislación sobre emisiones que entrará en vigor próximamente en Europa, Norteamérica y Japón, exige para los vehículos diésel y, con el cambio del límite de emisiones de partículas, de valores de referencia referidos hasta ahora a la masa de las partículas a valores de referencia referidos al número de partículas, previsiblemente también para los vehículos con motor de gasolina de mezcla predominantemente pobre, además de la eliminación de los óxidos de nitrógeno del gas de escape (“desnitrificación”), la limpieza de partículas de este último. El monóxido de carbono y los hidrocarburos, que son gases nocivos, pueden transformarse en inocuos mediante oxidación del gas de escape pobre en un catalizador de oxidación adecuado. La reducción de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno es considerablemente más difícil, debido al alto contenido en oxígeno. Para eliminar las emisiones de partículas es imprescindible utilizar filtros de partículas especiales.

Entre los procesos conocidos de eliminación de óxidos de nitrógeno de gases de escape existen, por una parte, procesos para la reducción catalítica selectiva (Selective Catalytic Reduction, SCR) mediante amoníaco y, por otra parte, procesos en los que se utilizan catalizadores de almacenamiento de óxido de nitrógeno (NO_x Storage Catalyst, NSC).

El efecto purificador de los catalizadores de almacenamiento de óxido de nitrógeno se basa en que, en una fase de combustión pobre del motor, el material de almacenamiento del catalizador almacena los óxidos de nitrógeno predominantemente en forma de nitratos. Si la capacidad de almacenamiento del NSC se agota, será necesario regenerar el catalizador en una posterior fase de combustión rica del motor, lo que significa que los nitratos anteriormente formados se descomponen y los óxidos de nitrógeno que vuelven a liberarse se transforman en nitrógeno, dióxido de carbono y agua con los componentes reductores del gas de escape en el catalizador de almacenamiento. El funcionamiento de los catalizadores de almacenamiento de óxido de nitrógeno se describe detalladamente en el documento SAE 950809. Durante las fases de combustión rica, especialmente a altas temperaturas de servicio, puede formarse sulfuro de hidrógeno (H₂S) a través del catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno. El azufre presente en el H₂S procede de compuestos de azufre orgánicos del combustible, o bien del SO₂ que se forma a partir de estos durante el proceso de combustión del motor y que puede haber estado previamente almacenado en el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno.

El sulfuro de hidrógeno es un gas que a bajas concentraciones tiene un olor desagradable y a altas concentraciones es altamente tóxico, por lo que es necesario eliminar por completo dichas emisiones secundarias del sistema de escape del vehículo. Para ello, en el estado de la técnica se han propuesto repetidamente los denominados “catalizadores de retención de H₂S” o catalizadores de escape, que estaban provistos además de una correspondiente función de retención.

Así, por ejemplo, el documento US 5.008.090 describe un método para reducir la formación de sulfuro de hidrógeno en la purificación de gases de escape de automóviles cuando entran en contacto con una composición catalíticamente activa que contiene un óxido de tierras raras dispersado sobre un primer óxido inorgánico de alto punto de fusión y un segundo componente activo depositado sobre un segundo óxido de soporte inorgánico seleccionado del grupo compuesto por óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de silicio, óxido de magnesio y zeolita. La composición contiene además un metal noble. Como segundo componente activo se escoge un metal que forma sulfuros estables en condiciones de combustión rica. Como ejemplos de dichos metales que forman sulfuros estables en condiciones de combustión rica, se indican los siguientes: níquel, cobre, cobalto, plomo y cinc.

La utilización de estos metales, así como la utilización de hierro, cromo y manganeso como “captadores de sulfuro”, es habitual en catalizadores con función de retención o supresión de H₂S. El germanio también se ha descrito como aditivo de catalizador adecuado para la supresión de H₂S.

Por ejemplo, el documento JP 2191529 describe un sistema de catalizador para la supresión de H₂S y la eliminación de otros gases nocivos de los gases de escape, que comprende un primer catalizador que contiene

cobre y un componente catalíticamente activo (por ejemplo, Pt, Pd), así como un segundo catalizador posterior que contiene hierro, níquel y un componente catalíticamente activo (por ejemplo, Pt, Pd).

DE 19813654 describe un método para el funcionamiento de un sistema de purificación de gases de escape para un motor de combustión que funciona durante la mayor parte del tiempo con una proporción pobre de aire/combustible. Dicho sistema de purificación de gases de escape contiene un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno específicamente diseñado y una "trampa de azufre" situada aguas arriba de dicho catalizador y a una cierta distancia de este. La "trampa de azufre" puede ser un catalizador de gases de escape convencional que contiene, de forma adicional, óxidos de manganeso, níquel, cinc o hierro.

El documento US 5254519 describe un catalizador que consiste en un sustrato sobre el cual se aplican, en primer lugar, una capa inferior que contiene un óxido metálico para el almacenamiento de sulfuro de hidrógeno y, a continuación, una capa superior que contiene platino y rodio. El óxido de metal para el almacenamiento de sulfuro de hidrógeno puede ser óxido de cobre.

Los catalizadores de gases de escape descritos en el estado de la técnica que se utilizan para la supresión de emisiones de sulfuro de hidrógeno contienen, de forma habitual, al menos un metal del grupo del platino y al menos un metal que actúa como "captador de sulfuro" del tipo descrito anteriormente. Estos se presentan mayoritariamente en forma de revestimientos catalíticamente activos de cuerpos alveolares monolíticos de paso de flujo, o bien como parte integrante de revestimientos similares. A menudo no son estables a largo plazo, sobre todo cuando son expuestos a altas temperaturas de los gases de escape al menos durante un breve intervalo de tiempo. Puesto que, como se ha indicado al comienzo, las nuevas exigencias más estrictas referentes a valores límites disponen que se deben eliminar tanto los óxidos de nitrógeno como las partículas procedentes de los gases de escape de motores de combustión de mezcla predominantemente pobre, resultará inevitable alcanzar los correspondientes picos de temperatura, puesto que, al menos durante la regeneración activa del filtro, es decir, durante la calcinación térmicamente inducida de aglomerados de hollín depositados sobre el filtro, se alcanzan de forma habitual temperaturas del gas de escape superiores a 400 °C.

Además, en la entrada de un filtro de partículas dispuesto a poca separación aguas abajo de un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno, durante la desulfuración de dicho catalizador se suelen alcanzar temperaturas de 650 a 750 °C. Los catalizadores de gases de escape según el estado de la técnica utilizados para la supresión de emisiones de sulfuro de hidrógeno no son por lo general adecuados para hacer frente a estas exigencias.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es proporcionar una función de retención de sulfuro de hidrógeno para un sistema de purificación de gases de escape para motores de combustión de mezcla predominantemente pobre que contenga un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno y un filtro de partículas, la cual está concebida de modo que el sistema de gases de escape resultante se caracterice por una alta estabilidad térmica al envejecimiento, en relación con todas las funciones esenciales de purificación de gases de escape. La presente invención también tiene por objeto proporcionar un sistema de purificación de gases de escape que contiene un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno, un filtro de partículas y una función de retención de sulfuro de hidrógeno, el cual se caracteriza por su bajo coste de producción y por la escasa necesidad de espacio de instalación.

Dicha tarea se resuelve mediante un filtro de partículas catalíticamente activo según la reivindicación 1.

Dicha tarea se resuelve además mediante el uso del filtro de partículas según la presente invención para la eliminación de partículas y de sulfuro de hidrógeno del gas de escape de motores de combustión de mezcla predominantemente pobre, y mediante un procedimiento para la eliminación de óxidos de nitrógeno y de partículas del gas de escape de motores de combustión de mezcla predominantemente pobre, en donde el gas de escape que se debe purificar se hace pasar en primer lugar por un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno dispuesto aguas arriba, y posteriormente por un filtro de partículas catalíticamente activo según la presente invención dispuesto aguas abajo del catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno.

Los inventores han constatado de forma sorprendente que la separación espacial del "captador de sulfuro" respecto al metal noble catalíticamente activo da lugar a una mejora significativa de la estabilidad a largo plazo del catalizador de retención resultante, incluso con carga térmica elevada. Pensamos que esto se debe a que mediante la separación espacial del cobre empleado como "captador de sulfuro" (que se caracteriza por oxidar catalíticamente y de forma muy rápida el sulfuro a óxidos de azufre en presencia incluso de bajas cantidades de oxígeno) y del metal del grupo del platino catalíticamente activo, se evita la formación de una aleación entre ambos componentes. Dichas aleaciones dan lugar a pérdidas significativas de la actividad catalítica de los metales del grupo del platino. La aleación se produce de forma tanto más rápida e íntegra cuanto mayores son las temperaturas de los gases de escape a las cuales se expone el componente. Mediante la separación espacial del compuesto de cobre con respecto al revestimiento catalítico oxidante, se garantiza la estabilidad a largo plazo de la función de retención del sulfuro de hidrógeno, incluso cuando se llevan a cabo periódicamente regeneraciones activas del filtro, en las que pueden alcanzarse temperaturas del gas de escape de hasta 650 °C en la entrada del filtro. Mediante la disposición combinada sobre el filtro del revestimiento con actividad catalítica oxidante y del revestimiento que contiene el compuesto de cobre (que proporciona la función de retención del sulfuro de hidrógeno), puede evitarse además tener que montar una unidad adicional en el sistema de gases de escape.

Esto resulta especialmente ventajoso porque cada unidad de purificación de gases de escape contribuye sustancialmente a un aumento de la contrapresión en el sistema de gases de escape y constituye por lo tanto un motivo de pérdida de rendimiento del motor. Además, de ese modo se logra minimizar los costes totales y el espacio total de instalación del sistema de gases de escape.

En el caso de los filtros de partículas catalíticamente activos es especialmente importante que el revestimiento que permite la función catalítica del componente esté diseñado de tal modo que la presión de retención del filtro revestido no supere una presión de retención crítica, que se encuentra aproximadamente un 20% por encima de la correspondiente al cuerpo del filtro no revestido. Para garantizar que así sea, las posibles disposiciones de ambos revestimientos son de especial importancia en el filtro de partículas de la presente invención.

El revestimiento con actividad catalítica oxidante forma una zona sobre el cuerpo del filtro que cubre del 10 al 90%, de forma especialmente preferente del 30 al 70%, y de forma muy especialmente preferente del 30 al 50% de la longitud total del cuerpo del filtro. El revestimiento que contiene el compuesto de cobre forma una segunda zona adyacente a la anterior y que cubre el resto de la longitud del cuerpo del filtro. Mediante esta ejecución con zonas diferenciadas de ambos revestimientos sobre el cuerpo del filtro se minimiza de forma óptima la superficie de contacto entre ambos revestimientos y, de ese modo, también la probabilidad de que se produzca una migración térmicamente inducida de átomos de cobre móviles a la zona que contiene metales del grupo del platino. De este modo se evitan en gran medida contaminaciones causadas por una aleación del metal del grupo del platino con cobre "arrastrado" y que reducen claramente la actividad catalítica del revestimiento con actividad catalítica oxidante, incluso cuando el componente se expone a altas temperaturas de gases de escape durante un largo período de funcionamiento.

En el filtro de partículas de la presente invención, con disposición de los revestimientos en zonas diferenciadas del modo anteriormente descrito, se utilizan sustratos porosos de filtro de flujo continuo (wall flow) de cordierita, carburo de silicio o titanato de aluminio. Dichos sustratos de filtro de flujo continuo presentan canales de entrada y de salida de flujo, en donde los extremos aguas abajo de los canales de entrada de flujo y los extremos aguas arriba de los canales de salida de flujo están sellados con "tapones" impermeables al gas. De ese modo, el gas de escape que se debe purificar y que circula a través del sustrato del filtro se hace pasar a través de la pared porosa entre el canal de entrada y el canal de salida del flujo, lo que provoca un excelente efecto de filtración de partículas. En las ejecuciones con zonas diferenciadas con sustrato de filtro de flujo continuo, los revestimientos se encuentran predominantemente en las paredes porosas entre los canales de entrada y de salida.

La figura 1 muestra esquemáticamente ejecuciones preferidas de un filtro según la presente invención provisto de un revestimiento con zonas diferenciadas, en este caso un filtro de flujo continuo revestido por zonas diferenciadas. En la ejecución representada en la figura 1a, el revestimiento (1) con actividad catalítica oxidante está dispuesto como zona de entrada de flujo, y el revestimiento (2) que contiene compuesto de cobre como zona de salida de flujo. La figura 1b muestra una ejecución con la disposición opuesta de las zonas. La figura 1c es una sección en detalle de las dos ejecuciones anteriormente descritas. Se representan un canal de entrada de flujo (3) y un canal de salida de flujo (5), estando ambos separados por una pared porosa (4) y sellados en lados opuestos mediante un cierre (6) impermeable a los gases. Ambos revestimientos (1) y (2) están introducidos en la pared, independientemente del orden escogido para la dirección del flujo. Puesto que la aplicación de la zona de entrada de flujo tiene lugar preferiblemente mediante el bombeo de una suspensión de revestimiento apropiada hacia los canales de entrada de flujo, y la aplicación de la zona de salida de flujo preferiblemente mediante el bombeo de una suspensión de revestimiento apropiada hacia los canales de salida de flujo, pueden producirse acumulaciones de revestimiento que sobresalen de la pared en los canales, especialmente cuando se aplican grandes cantidades de revestimiento.

Los filtros según la presente invención con zonas diferenciadas como se muestra en la figura 1a, en los que la zona con actividad catalítica oxidante está formada aguas arriba, además de caracterizarse por un muy buen efecto de retención del sulfuro de hidrógeno (proporcionado por la zona que contiene compuesto de cobre situada aguas abajo), muestran especialmente una excelente actividad oxidante frente a los principales gases nocivos como son el monóxido de carbono CO e hidrocarburos HC, también presentes en el gas de escape. Se emplean preferiblemente en sistemas de gases de escape en los que dichas emisiones no pueden reducirse suficientemente mediante unidades de purificación de gases de escape situadas aguas arriba, tales como catalizadores oxidantes y/o catalizadores de almacenamiento de óxido de nitrógeno con efecto oxidante adicional. Se cree que la extraordinaria actividad oxidante frente al CO y a los HC se debe sobre todo a que el revestimiento catalítico con actividad oxidante, cuya función es proporcionada preferiblemente mediante platino y/o paladio como componentes catalíticamente activos, se encuentra concentrada en la entrada del filtro, y por lo tanto en la parte más caliente de este. De este modo, en las condiciones habituales de funcionamiento se dan las temperaturas mínimas necesarias (temperaturas "light-off" o de arranque) para la oxidación del CO y de los HC.

Las ejecuciones con zonas diferenciadas del filtro según la presente invención, en las que el revestimiento que contiene compuesto de cobre está dispuesto como zona de entrada de flujo (comparar con la figura 1b), muestran un efecto de retención del sulfuro de hidrógeno mejorado frente a las disposiciones anteriormente mencionadas. Son especialmente adecuadas para el uso en sistemas de gases de escape de vehículos en los que no se pueda garantizar el funcionamiento con combustible pobre en azufre y en los que, en consecuencia, se deban prever frecuentes desulfuraciones activas de un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno situado aguas arriba. Además, la disposición aguas abajo del revestimiento con actividad catalítica oxidante presenta claras ventajas cuando se generan hidrocarburos procedentes de

los componentes hidrocarbonados (fracción orgánica volátil, “volatile organic fraction VOF”) adheridos al hollín, durante las regeneraciones activas del filtro de partículas para la calcinación térmicamente inducida del hollín, debido a la transformación incompleta de este. Dichas emisiones secundarias se transforman de forma muy eficaz en dióxido de carbono CO₂ en una zona que contiene metales del grupo del platino dispuesta aguas abajo.

Otras disposiciones del revestimiento no suponen soluciones según la presente invención a los problemas planteados al comienzo, sobre todo en el caso de ejecuciones en las que el cuerpo del filtro es un sustrato poroso de filtro de flujo continuo de cordierita, carburo de silicio o titanato de aluminio, y en las que uno de los revestimientos funcionales está situado en la pared porosa entre los canales de entrada y de salida de flujo y se extiende por toda la longitud del componente. El otro revestimiento funcional se aplica entonces como revestimiento sobre pared en los canales de entrada o en los de salida. Este puede cubrir la primera pared porosa que contiene el primer revestimiento funcional por toda la longitud del componente, o bien formar una zona que cubra solo parcialmente la pared porosa que contiene el primer revestimiento funcional. Los efectos del filtro de partículas según la presente invención se manifiestan con intensidad variable dependiendo de la forma escogida de revestimiento resultante.

De este modo, se obtienen ventajas en términos del efecto de retención del sulfuro de hidrógeno cuando el revestimiento que contiene compuesto de cobre está introducido en las paredes porosas entre los canales de entrada y de salida de flujo y/o el gas de escape entrante en el cuerpo del filtro entra en contacto en primer lugar con el revestimiento que contiene compuesto de cobre. Esto es debido a que el gas de escape que contiene H₂S es forzado a través de la pared porosa por toda la longitud del componente debido a la corriente forzada existente en él.

Por otra parte, se obtienen ventajas en la transformación en dióxido de carbono inocuo de las emisiones secundarias generadas durante la regeneración activa del filtro de partículas, así como en la calcinación de partículas obtenida como tal cuando el revestimiento con actividad catalítica oxidante está introducido en las paredes porosas del sustrato de filtro de flujo continuo entre los canales de entrada y de salida de flujo, y/o cuando el gas de escape que entra en el filtro entra en contacto en primer lugar con el revestimiento con actividad catalítica oxidante.

La figura 2 muestra de forma esquemática algunas de las mencionadas ejecuciones que no son según la presente invención, en las que las mencionadas capas funcionales del filtro de partículas según la invención están dispuestas unas sobre otras (ejecuciones “en capas”). Establecer qué disposición del filtro de partículas catalíticamente activo según la presente invención se debe seleccionar preferiblemente para reforzar un determinado efecto de este componente multifuncional es objeto de los ensayos de optimización habituales llevados a cabo por el experto en la materia y, por lo tanto, no requiere una aclaración más detallada. En cambio, se puede afirmar en términos generales que las ejecuciones con zonas diferenciadas según la presente invención anteriormente descritas y mostradas en la figura 1 son generalmente preferibles a las ejecuciones “en capas”, como las mostradas en la figura 2. El motivo radica en la superficie de contacto minimizada en el caso de las ejecuciones con zonas diferenciadas entre el revestimiento que contiene compuesto de cobre y el revestimiento con actividad catalítica oxidante. Como ya se ha discutido anteriormente, con ello se minimiza de forma óptima la posibilidad de que se produzca una migración térmicamente inducida de átomos de cobre móviles al revestimiento que contiene metal del grupo del platino, con lo que se evitan contaminaciones del metal noble.

Independientemente de la disposición espacial de los revestimientos, el compuesto de cobre está presente en el filtro de partículas de la presente invención como óxido de cobre o en forma de un óxido de soporte de alto punto de fusión, de gran superficie e impregnado con un compuesto precursor que se descompone en óxido de cobre. También son apropiadas mezclas de estos dos componentes, o mezclas de óxido de cobre con el óxido de soporte de alto punto de fusión, de gran superficie y sin tratar. Son especialmente preferidos el óxido de cobre y las mezclas de óxido de cobre con el óxido de soporte de alto punto de fusión, de gran superficie y sin tratar, seleccionándose preferentemente el óxido de soporte del grupo que consiste en óxido de aluminio, óxido de aluminio dopado con tierras raras, óxido de cerio, óxido mixto de cerio y circonio, óxido mixto de cerio y circonio dopado con tierras raras, o mezclas de estos. Son especialmente preferidos óxidos de aluminio dopados con tierras raras, óxidos mixtos de cerio y circonio y óxidos mixtos de cerio y circonio dopados con tierras raras.

El revestimiento con actividad catalítica oxidante contiene preferentemente platino y/o paladio, así como óxido de aluminio activo, con independencia de su disposición espacial en el filtro de partículas de la presente invención. Los metales del grupo del platino están presentes preferentemente en una proporción de platino:paladio de 15:1 hasta 1:5, de forma especialmente preferible de 12:1 hasta 1:2, y de forma muy especialmente preferible de 6:1 hasta 1:1.

Además, el revestimiento con actividad catalítica oxidante contiene preferiblemente uno o varios compuestos de zeolita, que se seleccionan del grupo que consiste en zeolita β (zeolita beta), zeolita Y, ZSM-5 y mezclas de estas. Dichas mezclas de zeolita se caracterizan por su capacidad para almacenar de forma temporal hidrocarburos, especialmente en fases de arranque en frío, en las que las temperaturas del gas de escape todavía son inferiores a las temperaturas “light-off” de la reacción de oxidación de HC catalizada con metal noble. Mediante dichas mezclas se pueden evitar, por lo tanto, emisiones de HC y su liberación al medio ambiente.

Además, las mezclas de materiales acumuladores de oxígeno en los revestimientos con actividad catalítica oxidante dan lugar a mejoras de la conversión de HC y de CO cuando el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno dispuesto aguas arriba se somete a gas de escape rico para la regeneración de NO_x. Por lo tanto, el

revestimiento con actividad catalítica oxidante también contiene preferiblemente uno o varios óxidos mixtos de cerio y circonio y/u óxidos mixtos de cerio y circonio dopados con tierras raras.

5 El filtro de partículas de la presente invención es especialmente adecuado para la eliminación de partículas y de sulfuro de hidrógeno del gas de escape de motores de combustión de alimentación predominantemente pobre.

10 Haciendo pasar el gas de escape que se debe purificar por un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno dispuesto aguas arriba y, a continuación, por un filtro de partículas catalíticamente activo según la presente invención, dispuesto aguas abajo del catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno, se pueden eliminar de forma ventajosa óxidos de nitrógeno y partículas del gas de escape de motores de combustión de mezcla predominantemente pobre. En dicho tipo de sistema de purificación de gases de escape según la presente invención no son necesarias otras unidades de purificación de gases de escape, especialmente para la eliminación de emisiones de sulfuro de hidrógeno, lo que supone un ahorro económico y hace posible un fácil alojamiento de dichos sistemas de purificación de gases de escape incluso en automóviles, donde hay poco espacio disponible.

15 Preferiblemente, el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno situado aguas arriba se coloca en una posición próxima al motor, ya que es allí donde se alcanzan habitualmente las temperaturas más altas de los gases de escape. El filtro de partículas según la presente invención es adecuado para su uso en los bajos, aunque se aloja de forma preferible junto con el catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno igualmente en una carcasa situada cerca del motor. Esto requiere una elevada estabilidad térmica a lo largo del tiempo de las unidades de purificación de gases de escape, como ocurre en el caso del filtro de partículas de la presente invención. La ventaja de la disposición de ambas unidades en las proximidades del motor es que de ese modo resultan posibles tanto la desulfuración activa del catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno como la regeneración activa del filtro de partículas generalmente sin un costoso calentamiento independiente del motor.

20 La invención se describe más detalladamente a continuación mediante figuras y ejemplos.

25 **Figura 1:** La figura 1 muestra de forma esquemática ejecuciones del filtro de partículas según la presente invención con disposición en zonas diferenciadas del revestimiento con actividad catalítica oxidante (1) y del revestimiento que contiene compuesto de cobre (2). La figura 1c muestra que los revestimientos (1) y (2) se introducen en un sustrato de filtro de flujo continuo con canales de entrada de flujo (3) y canales de salida de flujo (5) que presentan en lados opuestos un cierre (6) impermeable a los gases, en el orden correspondiente, en la pared porosa (4) entre el canal de entrada y el canal de salida de flujo, siendo posible asimismo una acumulación de revestimiento que sobresale de la pared.

30 **Figura 2:** La figura 2 muestra de forma esquemática ejecuciones de un filtro de partículas distinto al de la presente invención, en donde el revestimiento con actividad catalítica oxidante (1) o el revestimiento que contiene compuesto de cobre (2) se introduce en la pared porosa (4) de un sustrato de filtro de flujo continuo entre el canal de entrada de flujo (3) y el canal de salida de flujo (5). El otro revestimiento se introduce como en la figura 2b sobre la pared en el canal de entrada de flujo, o bien como en la figura 2c, sobre la pared en el canal de salida de flujo.

35 **Figura 3:** Resultado del estudio de la temperatura de arranque en la oxidación de CO para un filtro de partículas con revestimiento homogéneo que contiene metal noble y un compuesto de cobre ("variante 1 (homogéneo)"), y para un filtro de partículas según la presente invención ("variante 2 (con zonas diferenciadas)"), en el cual el revestimiento con actividad catalítica oxidante está presente como zona situada aguas arriba y el revestimiento que contiene compuesto de cobre como zona situada aguas abajo.

40 **Figura 4:** Resultado del estudio de la temperatura de arranque en la oxidación de hidrocarburos para un filtro de partículas con revestimiento homogéneo que contiene metal noble y un compuesto de cobre ("variante 1 (homogéneo)"), y para un filtro de partículas según la presente invención ("variante 2 (con zonas diferenciadas)"), en el cual el revestimiento con actividad catalítica oxidante está presente como zona situada aguas arriba y el revestimiento que contiene compuesto de cobre como zona situada aguas abajo.

45 **Figura 5:** Resultado del estudio de la capacidad de oxidación catalítica de H₂S a SO₂ en las condiciones que se pueden producir durante la desulfuración de un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno situado aguas arriba, para un filtro de partículas con revestimiento homogéneo que contiene un compuesto de cobre y metal noble ("variante 1 (homogéneo)"), y para un filtro de partículas según la presente invención ("variante 2 (con zonas diferenciadas)"), en el cual el revestimiento con actividad catalítica oxidante está presente como zona situada aguas arriba y el revestimiento que contiene el compuesto de cobre está presente como zona situada aguas abajo.

60 Ejemplo comparativo:

Filtro de partículas con un revestimiento homogéneo que contiene un componente de metal noble para la oxidación de HC/CO, así como óxido de cobre para la oxidación de H₂S - Elaboración:

65 Para la elaboración de una suspensión de revestimiento adecuada se impregnaron en primer lugar un γ -óxido de aluminio estabilizado mediante el método "incipient wetness" (humedad incipiente) con platino y paladio en una proporción de 2:1.

Los metales nobles se fijaron sobre el óxido de aluminio mediante un tratamiento térmico posterior. El polvo así obtenido, que contiene metal noble, se suspendió en agua junto con óxido de cobre (CuO) y se molió hasta que prácticamente todas las partículas alcanzaron un tamaño <10 µm. El valor d_{90} de las partículas en la suspensión de revestimiento fue <5 µm.

5 Con la suspensión de revestimiento así obtenida se recubrió un sustrato de filtro de flujo continuo de carburo de silicio (SiC). Para ello, el sustrato de filtro se alineó de modo que los canales de paso de flujo quedaran en posición vertical. A continuación, la suspensión se bombeó al sustrato a través de la cara frontal inferior. Poco después se aspiró el exceso de suspensión hacia la parte inferior. De este modo se introdujo básicamente el revestimiento en los poros de las paredes del sustrato.

10 A continuación se secó el filtro y se calcinó durante 2 horas a 500 °C. La carga en metal noble del filtro ya revestido (“variante 1 (homogéneo)”) fue de 1,236 g/l, y la carga en óxido de cobre, de 15 g/l, ambas referidas al volumen total del filtro de partículas.

15 Ejemplo:

Filtro de partículas según la invención con un revestimiento con actividad catalítica oxidante que contiene metal del grupo del platino, ejecutado como zona aguas arriba, y un revestimiento que contiene óxido de cobre, ejecutado como zona aguas abajo - Elaboración:

20 Para la elaboración de una suspensión de revestimiento para la zona aguas arriba (revestimiento con actividad catalítica oxidante) se preparó en primer lugar un γ -óxido de aluminio que contenía platino/paladio, tal como se describe en el ejemplo comparativo. El polvo se suspendió en agua y se molió según la descripción del ejemplo comparativo.

25 Con el proceso de revestimiento también descrito anteriormente se recubrió con la suspensión así obtenida un sustrato de filtro de flujo continuo de SiC correspondiente al ejemplo comparativo desde la cara situada aguas arriba hasta la mitad de su longitud. Después de este paso de revestimiento, el filtro contenía la misma cantidad de metal noble que el filtro descrito en el ejemplo comparativo (“variante 1 (homogéneo)”), es decir, 1,236 g/l de metal noble sobre el volumen total del filtro de partículas.

30 Para la elaboración de una suspensión de revestimiento para la zona situada aguas abajo (el revestimiento que contiene el compuesto de cobre) se suspendieron en agua óxido de cobre (CuO) y γ -óxido de aluminio estabilizado en una proporción de 1:1 y se molieron tal como se ha descrito anteriormente. Con la suspensión obtenida se recubrió el filtro según el proceso anteriormente descrito, bombeándose la suspensión en el sustrato a través de la cara frontal situada aguas abajo, lo cual se limitó a la introducción del revestimiento que contenía óxido de cobre básicamente en los poros de las paredes de sustrato en la mitad todavía no revestida del sustrato del filtro.

35 A continuación se secó el filtro y se calcinó durante 2 horas a 500 °C. La carga en metal noble del filtro ya revestido (“variante 2 (con zonas diferenciadas)”) fue de 1,236 g/l, y la carga en óxido de cobre, de 8 g/l, ambas referidas al volumen total del filtro de partículas.

40 Se analizó la actividad catalítica tanto del filtro preparado en el ejemplo comparativo (“variante 1 (homogéneo)”) con revestimiento homogéneo como del filtro según la invención (“variante 2 (con zonas diferenciadas)”). Antes del análisis, los filtros se sometieron a un envejecimiento sintético en condiciones hidrotérmicas. Para ello, fueron sometidos a una temperatura de 750 °C durante 16 horas en un horno con una atmósfera que contenía un 10% en volumen de vapor de agua y un 10% en volumen de oxígeno en nitrógeno.

45 Las temperaturas de arranque de los componentes descritos para la oxidación de CO y de hidrocarburos se midieron en un modelo de sistema de gases de laboratorio de tipo convencional, empleando un gas de escape modelo con la siguiente composición:

Componentes del gas de escape	Concentración
CO	350 ppm - vol.
H ₂	116 ppm - vol.
C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (rel. a C1)	270 ppm - vol.
SO ₂	20 ppm - vol.
NO	270 ppm - vol.
CO ₂	10,7% vol.
H ₂ O	10% vol.
O ₂	6% vol.
N ₂	Resto

La velocidad espacial se fijó en 25.000 h⁻¹. El gas de escape modelo se calentó a una velocidad de 15%/min para determinar las temperaturas de arranque.

5 Las figuras 3 y 4 muestran las temperaturas de arranque de los filtros sometidos a ensayo para el monóxido de carbono (figura 3) y para hidrocarburos (figura 4). Se observa claramente que el filtro con revestimiento homogéneo (ejemplo comparativo, “variante 1 (homogéneo)”) muestra una temperatura de arranque sustancialmente superior al
10 filtro de la presente invención “variante 2 (con zonas diferenciadas)” en la oxidación de CO y en la oxidación de HC, a pesar de tener el mismo contenido en metal noble. La actividad oxidante de CO/HC de la “variante 1 (homogéneo)” es por lo tanto insuficiente para contribuir a una purificación eficiente de dichos componentes del gas de escape. El filtro según la presente invención (“variante 2 (con zonas diferenciadas)”) muestra un comportamiento de arranque notablemente mejor tanto en la oxidación de CO como en la oxidación de HC, y por lo tanto puede contribuir de forma significativa a la purificación de monóxido de carbono e hidrocarburos en el gas de escape.

15 En otro ensayo con gas de escape modelo se analizó la capacidad de oxidación catalítica de H₂S a SO₂ en las condiciones que pueden darse durante la desulfuración de un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno situado aguas arriba. Para ello se desulfuraron dos sistemas compuestos respectivamente por un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno comercial y un filtro de partículas dispuesto justo detrás (“variante 1 (homogéneo)”) o bien “variante 2 (con zonas diferenciadas)”; en ambos sistemas, los volúmenes del catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno y del filtro de partículas eran idénticos. Las cantidades de azufre escogidas fueron de 1 g/l de volumen del catalizador, referido al catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno, introducido mediante la adición de 300 ppm (vol.) de SO₂ en la corriente de escape. A continuación se simuló en cada caso una
20 desulfatación con una temperatura en la entrada del filtro de partículas de 650 °C. Para ello, la razón de aire y se rebajó a un valor de aproximadamente 0,9 en diez intervalos de 10 segundos cada uno mediante el aumento de la concentración de CO y de HC (CO: 3,5% vol.; HC: 3000 ppm vol.) o, de forma equivalente, mediante la disminución de la concentración de oxígeno en el flujo de gas de escape (separación entre estas fases ricas: también 10 s).

25 Los resultados se muestran en la figura 5. El filtro comparativo “variante 1 (homogéneo)” transformó por completo el H₂S disponible, de modo que después del filtro no quedaba sulfuro de hidrógeno. El filtro según la presente invención (“variante 2 (con zonas diferenciadas)”) logró una conversión de aproximadamente el 98% del sulfuro de hidrógeno disponible en las condiciones seleccionadas.

30 En resumen, los resultados muestran que con el filtro de partículas según la presente invención se logra un efecto de retención de H₂S completamente satisfactorio con una excelente actividad de conversión de HC y CO incluso después de un envejecimiento hidrotérmico. Por lo tanto, es posible proporcionar un sistema de purificación de gases de escape capaz de eliminar de forma eficaz óxidos de nitrógeno, CO, HC y partículas del gas de escape de motores de combustión de mezcla predominantemente pobre con bajo coste de fabricación y una mínima necesidad de espacio de montaje, sin que se produzcan escapes de la emisión secundaria de sulfuro de hidrógeno H₂S (no deseada debido a su olor desagradable y su toxicidad) durante fases críticas del funcionamiento (por ejemplo, durante la desulfuración del
35 catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno o la regeneración del filtro de partículas diésel).

REIVINDICACIONES

1. Filtro de partículas catalíticamente activo que comprende un cuerpo de filtro, un compuesto de cobre y un revestimiento con actividad catalítica oxidante que contiene al menos un metal catalíticamente activo del grupo del platino, en el cual el compuesto de cobre está presente en un segundo revestimiento aplicado sobre el cuerpo del filtro; en el cual el revestimiento con actividad catalítica oxidante forma una zona que cubre del 10 al 90% de la longitud total del cuerpo del filtro, mientras que el revestimiento que contiene el compuesto de cobre forma una segunda zona adyacente y que cubre el resto de la longitud del cuerpo del filtro, y en el cual el cuerpo del filtro es un sustrato poroso de filtro de flujo continuo de cordierita, carburo de silicio o titanato de aluminio y ambos revestimientos están presentes principalmente en las paredes porosas entre los canales de entrada de flujo y de salida de flujo; **caracterizado por el hecho de que** como compuesto de cobre se utiliza óxido de cobre, o un óxido de soporte de alto punto de fusión, de gran superficie e impregnado con un compuesto precursor que se degrada formando óxido de cobre, o mezclas de ellos, o mezclas de óxido de cobre con óxido de soporte de alto punto de fusión, de gran superficie y sin tratar.
2. Filtro de partículas catalíticamente activo según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el óxido de soporte se selecciona del grupo que consiste en óxido de aluminio, óxido de aluminio dopado con tierras raras, óxido de cerio, óxido mixto de cerio y circonio, óxido mixto de cerio y circonio dopado con tierras raras, o mezclas de estos.
3. Filtro de partículas catalíticamente activo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por el hecho de que** el revestimiento con actividad catalítica oxidante contiene platino, o paladio, o platino y paladio, así como óxido de aluminio activo.
4. Filtro de partículas catalíticamente activo según la reivindicación 3, **caracterizado por el hecho de que** el revestimiento con actividad catalítica oxidante contiene además uno o más compuestos de zeolita seleccionados del grupo que consiste en zeolita β (zeolita beta), zeolita Y, ZSM-5 y mezclas de estas.
5. Filtro de partículas catalíticamente activo según cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado por el hecho de que** el revestimiento con actividad catalítica oxidante contiene uno o varios óxidos mixtos de cerio y circonio, y/u óxidos mixtos de cerio y circonio dopados con tierras raras.
6. Utilización de un filtro de partículas catalíticamente activo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para la eliminación de partículas y de sulfuro de hidrógeno del gas de escape de motores de combustión interna alimentados con mezcla predominantemente pobre.
7. Procedimiento para la eliminación de óxidos de nitrógeno y partículas del gas de escape de motores de combustión interna alimentados con mezcla predominantemente pobre, en los cuales el gas de escape que se debe purificar se hace pasar en primer lugar por un catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno situado aguas arriba y, a continuación, por un filtro de partículas catalíticamente activo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, dispuesto aguas abajo respecto al catalizador de almacenamiento de óxido de nitrógeno.

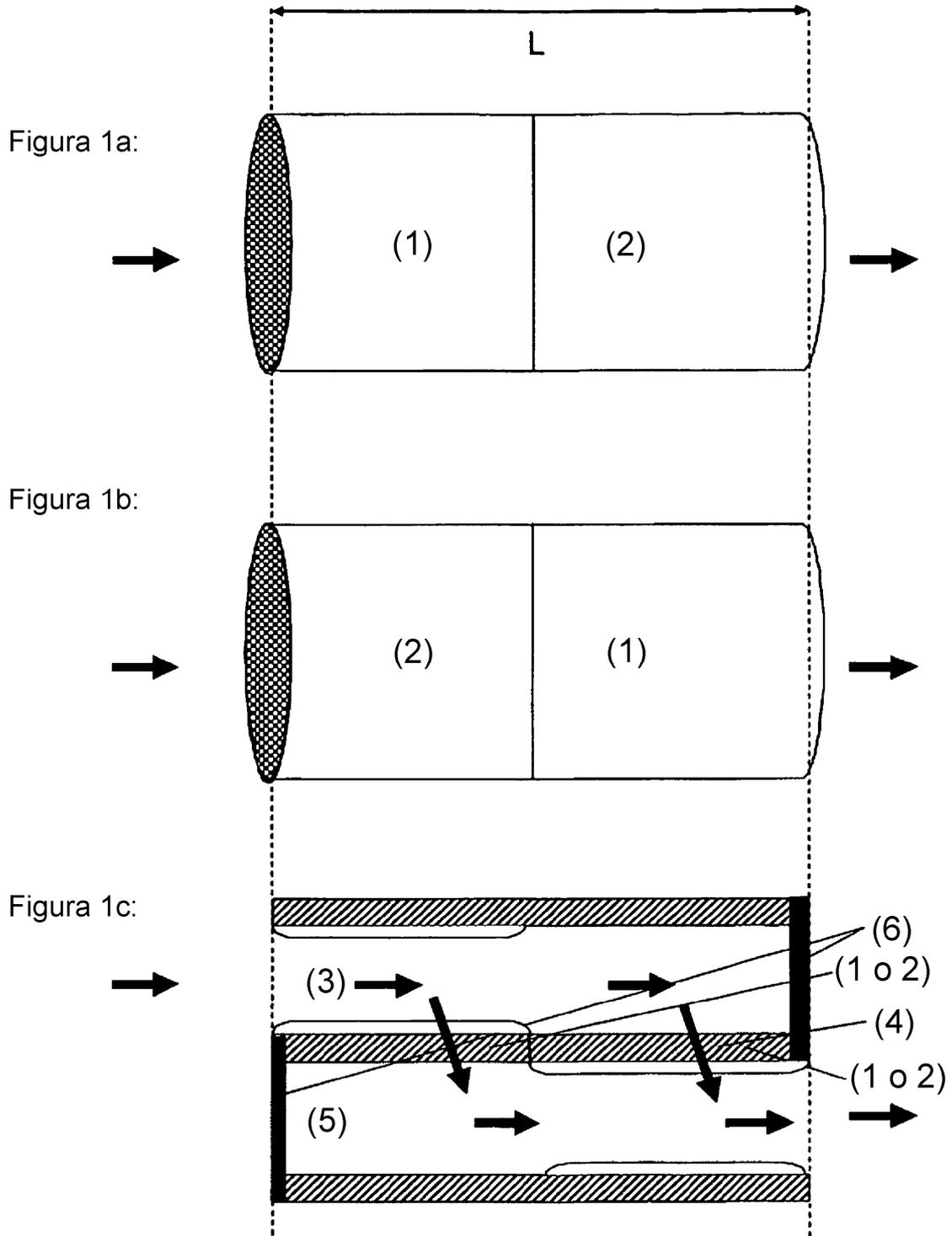


Figura 1

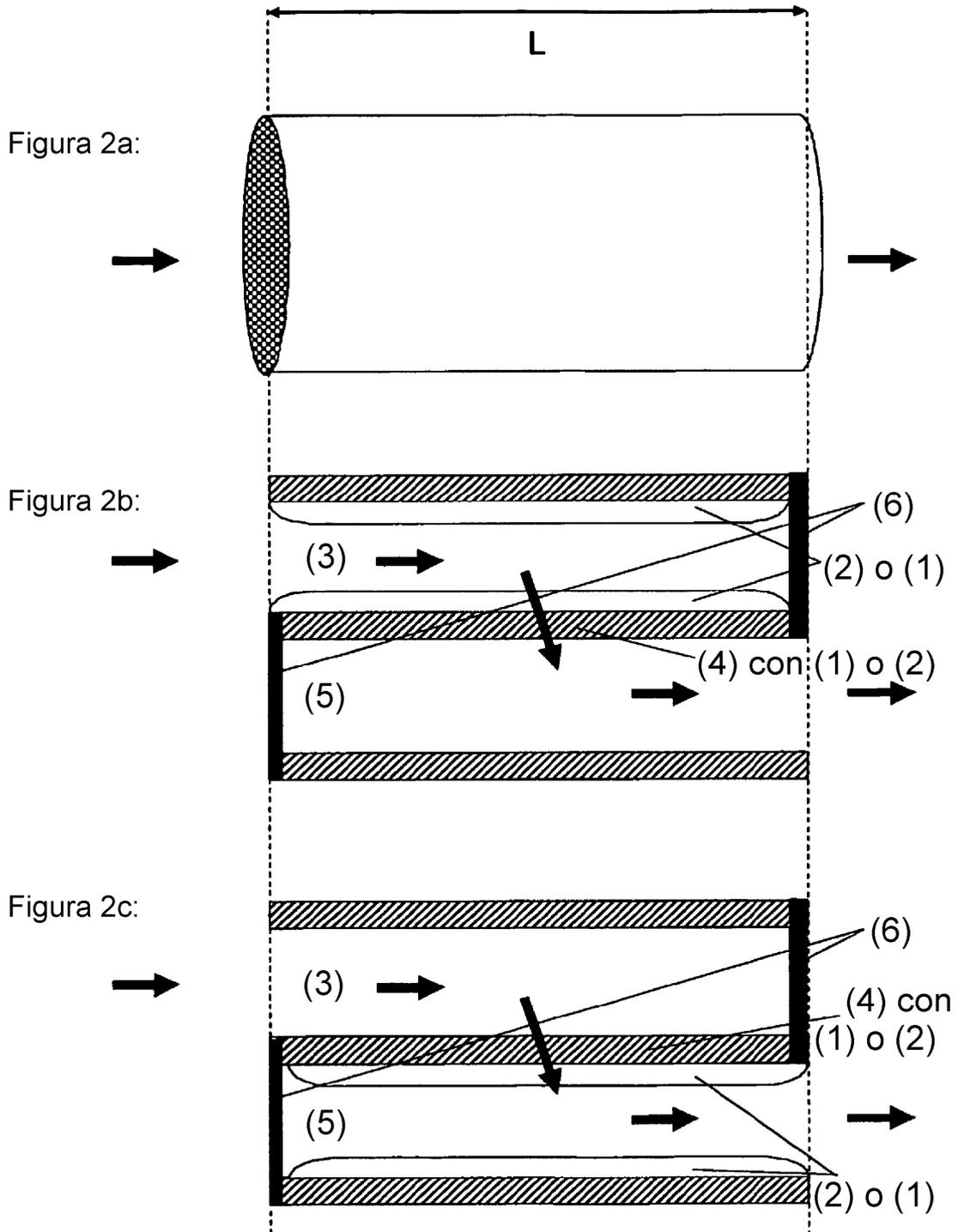


Figura 2

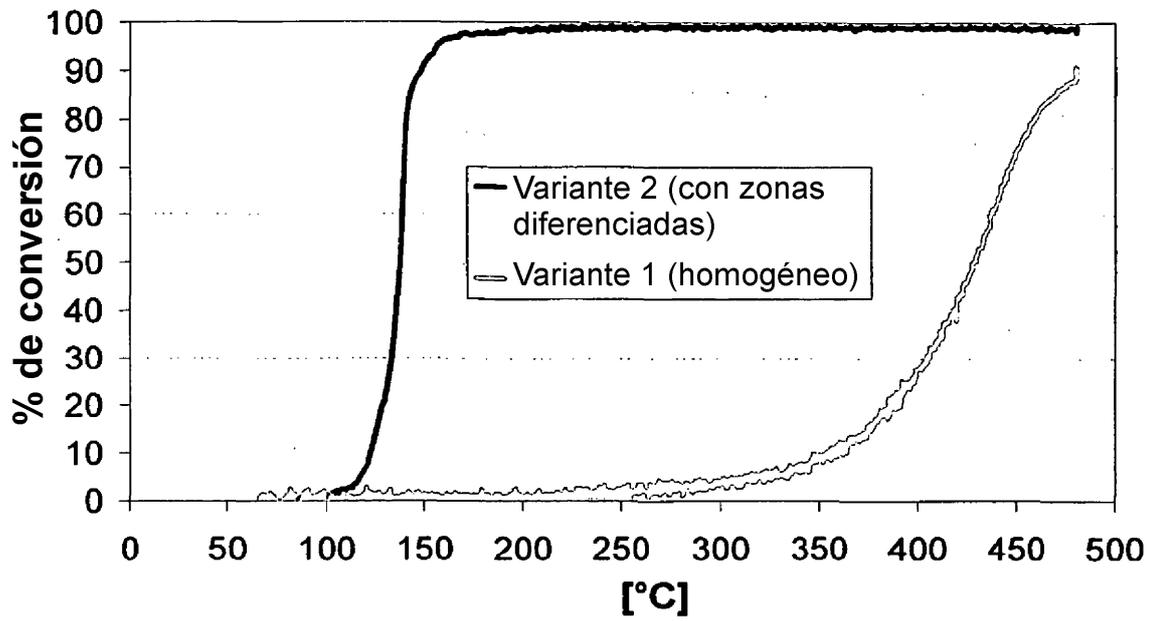


Figura 3

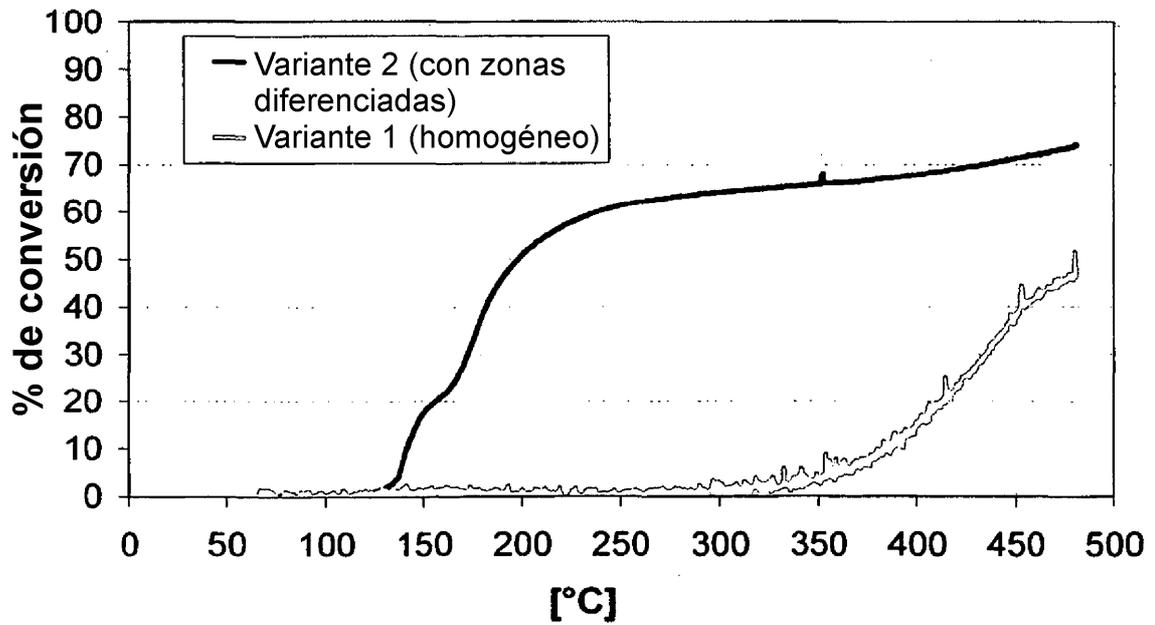


Figura 4

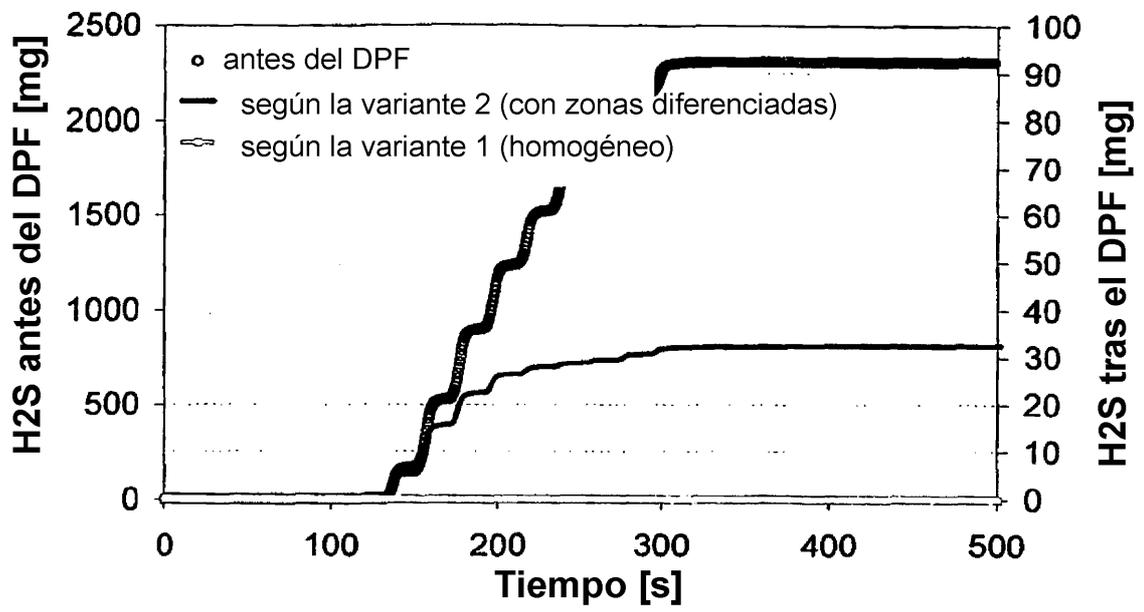


Figura 5