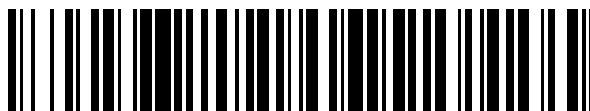


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 460**

51 Int. Cl.:

B01J 35/10 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

F01N 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2011 PCT/JP2011/068385**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2012 WO12023494**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2011 E 11818136 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2606971**

54 Título: **Catalizador de oxidación adecuado para la combustión de un componente de aceite ligero**

30 Prioridad:

20.08.2010 JP 2010185417

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.08.2017

73 Titular/es:

MITSUI MINING AND SMELTING CO., LTD.
(100.0%)

1-11-1 Osaki
Shinagawa-kuTokyo 141-8584, JP

72 Inventor/es:

KOGAWA, TAKAHIRO y
ABE, AKIRA

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 628 460 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

Catalizador de oxidación adecuado para la combustión de un componente de aceite ligero

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un catalizador de oxidación y su uso en la combustión de un componente de aceite ligero. Más particularmente, la presente invención se refiere a un catalizador de oxidación que se aloja en un paso de gas de escape de un motor diesel (en lo sucesivo en el presente documento, el catalizador de oxidación puede denominarse "DOC") junto con un filtro de partículas diesel (en lo sucesivo en el presente documento puede denominarse "DPF") para estar situado aguas arriba del DPF, y que realiza la combustión, a una temperatura relativamente baja, de un componente de aceite ligero suministrado tras la regeneración del DPF.

Técnica antecedente

15

El gas de escape descargado de un motor diesel contiene materia particulada, y la materia particulada contiene generalmente hollín y sustancias orgánicas solubles. Dado que la materia particulada causa contaminación ambiental, su eliminación es una tarea importante.

20 La emisión de material particulado a la atmósfera se evita eficazmente atrapando la materia particulada por medio de un DPF proporcionado en un paso de gas de escape. Sin embargo, el DPF puede obstruirse con la materia en partículas atrapada de esta manera, dando como resultado un aumento de la contrapresión de escape. Por lo tanto, para evitar tal obstrucción, la materia en partículas así atrapada debe ser eliminada para la regeneración del DPF.

25 Cuando la materia particulada atrapada en un DPF se calienta a una temperatura alta (aproximadamente 600 °C o más) en presencia de oxígeno, la materia particulada se quema espontáneamente y se elimina fácilmente del DPF. Sin embargo, generalmente, sólo el calor de los gases de escape es insuficiente para dicha elevación de temperatura, y se encuentra mucha dificultad para evitar la obstrucción del DPF mediante la combustión completa de la materia en partículas. Por lo tanto, hasta ahora, se han propuesto diversos métodos o medios para evitar la obstrucción del DPF.

En métodos conocidos para regenerar forzosamente un DPF, se suministra un combustible tal como aceite ligero al gas de escape, y el combustible se quema en presencia de un DOC para producir un gas de alta temperatura, con lo que la materia en partículas atrapada en el DPF se quema (véanse, por ejemplo, los documentos de patente 1 a 4).
35 Entretanto, se han propuesto diversos DOC que realizan la combustión de aceite ligero a una temperatura relativamente baja (véanse, por ejemplo, los Documentos de Patente 2 a 4).

Documento de la técnica anterior

40 Documento de patente

Documento de patente 1: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (*kokai*) N.º H08-312331

Documento de patente 2: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (*kokai*) N.º 2004-290827

Documento de patente 3: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (*kokai*) N.º 2007-315274

45 Documento de patente 4: Solicitud de Patente Japonesa abierta a inspección pública (*kokai*) N.º 2009-228575

Se describen otros catalizadores en los documentos EP 1 020 223 y GB 2 023 640. En particular, el documento EP 1 020 223 desvela un catalizador para purificar gases de escape que comprende un vehículo que contiene un material poroso basado en alúmina, y un metal noble soportado sobre el vehículo. El documento GB 2 023 640 describe catalizadores para reformar materias primas de hidrocarburos para producir hidrocarburos aromáticos. Comprenden un metal soportado sobre un gel poroso de una sustancia inorgánica.

Resumen de la invención

55 Problemas a resolver por la invención

Aunque un DOC convencional realiza la combustión de aceite ligero a una temperatura relativamente baja en una etapa temprana de uso (es decir, antes de un uso a largo plazo) del DOC, la temperatura de combustión del aceite ligero tiende a elevarse después de un uso prolongado del DOC. A la vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un DOC que, incluso después de su uso a largo plazo, sea adecuado para la combustión,

a una temperatura relativamente baja, de un componente de aceite ligero suministrado tras la regeneración de un DPF, y que muestra una excelente resistencia térmica y excelente durabilidad. Medios para resolver los problemas

5 Con el fin de conseguir el objeto mencionado anteriormente, los presentes inventores han llevado a cabo extensos estudios y, como resultado, han encontrado que cuando se produce un DOC haciendo que un metal noble sea soportado sobre un cuerpo poroso de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poro, como se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro de un intervalo específico, el DOC realiza la combustión, a una temperatura relativamente baja, de un componente de aceite ligero suministrado tras la regeneración de un DPF incluso después del uso a largo plazo del DOC. La presente invención se ha realizado en base a este hallazgo.

10 Por consiguiente, la presente invención proporciona un DOC usado en la combustión de un componente de aceite ligero, caracterizado por que el DOC comprende un cuerpo poroso de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poro, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro del intervalo de 15 30 a 55 nm, y un metal noble soportado sobre la superficie del cuerpo poroso de alúmina y/o sobre las paredes internas de poros del cuerpo poroso de alúmina, siendo el cuerpo poroso de alúmina un cuerpo poroso de alúmina estabilizado con La que tiene una relación en masa Al_2O_3/La_2O_3 que varía de 99/1 a 95/5.

20 La presente invención también proporciona un producto de DOC adecuado para la combustión de un componente de aceite ligero, caracterizado por que el producto de DOC comprende un soporte de catalizador hecho de un material cerámico o metálico, y el DOC mencionado anteriormente de la presente invención adecuado para la combustión de un componente de aceite ligero, estando el DOC soportado sobre el soporte de catalizador.

25 Efectos de la invención

El DOC o producto de DOC de la presente invención se utiliza en la combustión, a una temperatura relativamente baja, de un componente de aceite ligero suministrado tras la regeneración de un DPF incluso después del uso a largo plazo del DOC o del producto de DOC. Además, el DOC o el producto de DOC presenta una excelente resistencia térmica y una excelente durabilidad.

30

Breve descripción de los dibujos

[Fig. 1]

35 La Fig. 1 es un gráfico que muestra las distribuciones del tamaño de poro de las θ -aluminas estabilizadas con La empleadas en los Ejemplos 1 a 6 y el Ejemplo Comparativo 1, midiéndose las distribuciones del tamaño de poro por medio de un porosímetro de mercurio. Modos de realización de la invención

A continuación se describirá en detalle la presente invención.

40 El DOC de la presente invención usado en la combustión de un componente de aceite ligero incluye un cuerpo poroso de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poro, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro del intervalo de 30 a 55 nm, y un metal noble soportado sobre la superficie del cuerpo poroso de alúmina y/o sobre las paredes internas de poros del cuerpo poroso de alúmina, siendo el cuerpo poroso de alúmina un cuerpo poroso de alúmina estabilizado con La que tiene una relación en masa Al_2O_3/La_2O_3 que varía de 99/1 a 95/5.

45 En el cuerpo poroso de alúmina empleado en la presente invención, el perfil de distribución de tamaño de poro del mismo, como se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro de un intervalo de 30 a 55 nm. En el caso en el que se produce un DOC a partir de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poro, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro de un intervalo inferior a 10 nm, cuando el DOC se emplea durante un largo período de tiempo, la temperatura de combustión de un componente de aceite ligero (temperatura de ignición) a través de la acción del DOC se vuelve relativamente alta; es decir, el DOC resulta insatisfactorio en el uso práctico. Mientras tanto, los estudios aún no han aclarado el comportamiento de la temperatura de combustión de un componente de aceite ligero (temperatura de ignición) a través de la acción de un DOC producido a partir de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poro, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro de un intervalo de más de 100 nm, en el caso en el que el DOC se emplee durante un largo periodo de tiempo.

50 La presente invención puede emplear cuerpos porosos formados por diversas alúminas, tales como alúmina, γ -alúmina y θ -alúmina. El cuerpo poroso de alúmina empleado preferiblemente tiene un área superficial específica de 55

aproximadamente 100 a aproximadamente 200 m²/g. Se emplea un cuerpo poroso formado por alúmina estabilizada con La (estabilizada con La₂O₃). En el cuerpo poroso de alúmina estabilizada con La, la relación en masa de Al₂O₃/La₂O₃ es de 99/1 a 95/5, preferiblemente de 97/3 a 95/5.

- 5 Como se desprende de los Ejemplos y el Ejemplo Comparativo descritos a continuación en el presente documento, el DOC de la presente invención utilizado en la combustión de un componente de aceite ligero emplea un cuerpo poroso de alúmina estabilizada por La cuyo perfil de distribución del tamaño de poro, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro de un intervalo de 30 a 55 nm. Cuando se produce un DOC a partir de un cuerpo poroso de alúmina estabilizado con La, cuyo perfil de distribución del tamaño de poro
10 tiene un pico que está dentro de dicho intervalo, incluso cuando el DOC se emplea durante un largo periodo de tiempo, la temperatura de combustión de un componente de aceite ligero (temperatura de ignición) a través de la acción del DOC sigue siendo relativamente baja.

- 15 Cuando se produce un DOC a partir de un cuerpo poroso de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poro, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro del intervalo de 30 a 55 nm, cuando se hace que un metal noble (por ejemplo, al menos un metal noble seleccionado de entre Pt, Pd, Rh, Ag, Au, Ru e Ir) se apoye sobre la superficie del cuerpo poroso de alúmina y/o sobre las paredes internas de los poros del cuerpo poroso de alúmina, la temperatura de combustión de un componente de aceite ligero (temperatura de ignición) a través de la acción del DOC después de un uso a largo plazo permanece relativamente
20 baja. Preferiblemente, se hace que al menos un metal noble seleccionado entre Pt, Pd y Rh esté soportado sobre el cuerpo poroso de alúmina.

- 25 Cuando el DOC de la presente invención adecuado para la combustión de un componente de aceite ligero se emplea en un paso de gas de escape de un motor diesel, el DOC se proporciona en forma de un producto DOC; es decir, el DOC está soportado sobre un soporte de catalizador fabricado de un material cerámico o metálico. La cantidad de DOC soportada es preferiblemente de 30 a 250 g/l, más preferiblemente de 50 a 200 g/l. La cantidad de metal noble soportado es preferiblemente de 1 a 4 g/l, más preferiblemente de 1,5 a 3,5 g/l. En el producto DOC de la presente invención no se impone una limitación particular a la forma del soporte de catalizador fabricado de un material cerámico o metálico, y el soporte está generalmente en forma de agregado de células comunicantes cuya
30 sección transversal asume, por ejemplo, una forma rectangular, triangular o en forma de panel, espuma cerámica, malla de alambre, espuma metálica, placa, gránulo, etc., preferiblemente en forma de nido de abeja. Los ejemplos del material del soporte de catalizador incluyen materiales cerámicos tales como (Al₂O₃), mullita (3Al₂O₃-2SiO₂), cordierita (2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂), y carburo de silicio (SiC); y materiales metálicos tales como acero inoxidable.

- 35 El producto DOC de la presente invención puede contener, además del DOC mencionado anteriormente, un material poroso (por ejemplo, un material promotor de la oxidación, tal como ZrO₂ o CeO₂, o un material adsorbente de HC tal como zeolita o silicato). Se puede hacer que un material poroso (por ejemplo, un material promotor de la oxidación tal como ZrO₂ o CeO₂, o un material adsorbente de HC tal como zeolita o silicato) se apoye sobre el soporte de catalizador fabricado de un material cerámico o metálico, y puede hacerse que el documento DOC se soporte sobre
40 la capa formada de este modo del material poroso, para producir así un producto de DOC multicapa.

- 45 En el producto de DOC de la presente invención, el perfil de distribución del tamaño de poro del cuerpo poroso de alúmina tiene un pico que está dentro de un intervalo de 30 a 55 nm, y el perfil de distribución del tamaño de poro de los poros formados entre las partículas agregadas tiene un pico que está dentro de un intervalo de 500 nm o más.

- 50 El DOC de la presente invención utilizado en la combustión de un componente de aceite ligero se aloja particularmente en un paso de gas de escape de un motor diesel junto con un DPF para estar situado aguas arriba del DPF, y realiza la combustión, a una temperatura relativamente baja, de un componente de aceite ligero suministrado tras la regeneración del DPF.

- 55 El DPF empleado puede ser cualquiera conocido, y puede ser un DPF catalizado. Por ejemplo, el DPF empleado puede formarse recubriendo un material cerámico poroso (por ejemplo, cordierita) con, por ejemplo, alúmina, y haciendo que un metal noble (por ejemplo, Pt, Pd, o Rh) sea soportado sobre el material poroso revestido con alúmina.

- 60 Para el suministro de aceite ligero en un paso de gas de escape, el paso de gas de escape puede estar dotado de una válvula de inyección de aceite ligero de manera que se inyecte a través de la misma el aceite ligero cuya cantidad se ajusta.

- El gas de escape que contiene aceite ligero se quema en presencia del DOC de la presente invención para producir

un gas de alta temperatura, y la materia en partículas depositada sobre un DPF se quema a través del suministro del gas de alta temperatura al DPF, por lo que la materia en partículas se gasifica y se elimina. Por lo tanto, el DPF se regenera.

5 Ejemplos 1-3 (no según la invención) y 4-6 (según la invención) y Ejemplo Comparativo 1

Se añadió una solución acuosa de platino de dinitrodiamina (cantidad específica) y una solución acuosa de nitrato de paladio (cantidad específica) a una mezcla de un material de θ -alúmina estabilizada por La (180 g) que tenía un pico del perfil de distribución del tamaño de poro mostrado en la Tabla 1 (según se determina por medio de un porosímetro de mercurio), que contiene La_2O_3 al 4 % en masa, y que tiene un área superficial específica de 150 m^2/g , alúmina sol (concentración de alúmina: 20 % en masa) (100 g), y agua pura 320 g), y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos, para preparar de este modo una suspensión de revestimiento de catalizador. La suspensión de revestimiento se aplicó a un sustrato de nido de abeja de cordierita que tenía un diámetro de 143,8 mm y una longitud de 76,2 mm (300 células/pulgada², espesor de pared: 8 mm), y el exceso de suspensión se eliminó a través de soplado de aire. Posteriormente, se llevó a cabo el secado a 120 °C durante tres horas, y después se llevó a cabo la cocción en aire a 500 °C durante una hora. En el producto de DOC resultante, se encontró que la cantidad de catalizador soportada sobre el sustrato de nido de abeja de cordierita era de 100 g sobre la base de 1 l del sustrato. Las cantidades de Pt soportado y Pd soportado resultaron ser 1,6 g/l y 0,4 g/l, respectivamente.

20 La Fig. 1 muestra las distribuciones de tamaño de poro de las alúminas estabilizadas por La empleadas en los Ejemplos 1-3 (no según la invención) y 4-6 (según la invención) y el Ejemplo Comparativo 1, midiéndose las distribuciones del tamaño de poro por medio de un porosímetro de mercurio.

25 Cada uno de los productos de DOC producidos en los Ejemplos 1-3 (no según la invención) y 4-6 (de acuerdo con la invención) y el Ejemplo Comparativo 1 se empleó antes del tratamiento térmico (es decir, producto de DOC inicial), y se empleó después del tratamiento térmico en un horno eléctrico a 750 °C durante 100 horas (es decir, producto de DOC tratado térmicamente). Como se describe a continuación, se midió la temperatura al inicio de la combustión de aceite ligero (temperatura de ignición) mediante el uso de gas de escape descargado de un motor real en presencia del producto de DOC inicial o del producto de DOC tratado térmicamente.

30 Se varió la carga de un dinamómetro conectado a un motor turbo diesel (2,4 l) mientras se mantuvo la velocidad de rotación del motor a 1.050 rpm, para ajustar de este modo la temperatura del gas de escape a diferentes temperaturas en la entrada del producto de DOC. A las diferentes temperaturas, se inyectó aceite ligero JIS n.º 2 a 0,97 l/h durante cinco minutos, y la temperatura del gas de escape se midió a la salida del producto de DOC, para evaluar así el rendimiento de la combustión. La temperatura más baja de los gases de escape a la entrada del producto de DOC cuando se confirmó la combustión se consideró como la temperatura de ignición. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

40 [Tabla 1]

Tabla 1

	Ejemplo comparativo	Ejemplo					
	1	1	2	3	4	5	6
Pico del perfil de distribución del tamaño de poro, nm	9	11	19	21	31	41	55
Temperatura de ignición en presencia del producto de DOC inicial, °C	182	181	180	180	180	180	180
Temperatura de ignición en presencia del producto de DOC tratado a 750 °C durante 100 h, °C	230	205	203	200	196	192	190

45 Como se desprende a partir de los datos mostrados en la Tabla 1, el producto de DOC de la presente invención, que incluye un cuerpo poroso de alúmina cuyo perfil de distribución de tamaño de poro, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro del intervalo de 30 a 55 nm, muestra un excelente rendimiento en términos de ignición con aceite ligero incluso después del tratamiento a 750 °C durante 100 horas.

REIVINDICACIONES

1. 5 Uso de un catalizador de oxidación para la combustión de un componente de aceite ligero, **caracterizado por que** el catalizador comprende un cuerpo poroso de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poro, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro del intervalo de 30 a 55 nm, y un metal noble soportado sobre la superficie del cuerpo poroso de alúmina y/o sobre las paredes internas de poros del cuerpo poroso de alúmina, siendo el cuerpo poroso de alúmina un cuerpo poroso de alúmina estabilizado con La que tiene una relación en masa Al_2O_3/La_2O_3 que varía de 99/1 a 95/5.
- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el metal noble es al menos una especie seleccionada de Pt, Pd y Rh.
3. 15 Uso de un producto de catalizador de oxidación para la combustión de un componente de aceite ligero, **caracterizado por que** el producto de catalizador comprende un soporte de catalizador hecho de un material cerámico o metálico, y un catalizador de oxidación según se indica en la reivindicación 1 o 2, siendo el catalizador de oxidación soportando sobre el soporte del catalizador.
- 20 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado por que** el catalizador de oxidación se aloja en un paso de gas de escape de un motor diesel junto con un filtro de partículas diesel para situarse aguas arriba del filtro de partículas diesel.
- 25 5. Un catalizador de oxidación para la combustión de un componente de aceite ligero, **caracterizado por que** el catalizador comprende un cuerpo poroso de alúmina cuyo perfil de distribución del tamaño de poro, según se determina por medio de un porosímetro de mercurio, tiene un pico que está dentro del intervalo de 30 a 55 nm, y un metal noble soportado sobre la superficie del cuerpo poroso de alúmina y/o sobre las paredes internas de poros del cuerpo poroso de alúmina, siendo el cuerpo poroso de alúmina un cuerpo poroso de alúmina estabilizado con La que tiene una relación en masa Al_2O_3/La_2O_3 que varía de 99/1 a 95/5.
- 30 6. Un catalizador de oxidación para la combustión de un componente de aceite ligero de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el metal noble es al menos una especie seleccionada de Pt, Pd y Rh.
- 35 7. Un catalizador de oxidación para la combustión de un componente de aceite ligero, **caracterizado por que** el producto de catalizador comprende un soporte de catalizador hecho de un material cerámico o metálico, y un catalizador de oxidación según se indica en la reivindicación 5 o 6, siendo el catalizador de oxidación soportando sobre el soporte del catalizador.

FIG. 1

