

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 320**

51 Int. Cl.:

F01N 3/035 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2012 PCT/EP2012/057795**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13159825**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12716467 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 2850294**

54 Título: **Método y sistema para la purificación del gas de escape procedente de un motor de combustión interna**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.09.2017

73 Titular/es:

HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

MARIN, MANUEL MOLINER;
MARTI, CRISTINA FRANCH;
GIMENO, ANTONIO EDUARDO PALOMARES;
CANÓS, AVELINO CORMA;
VENNESTRØM, PETER N. R.;
KUSTOV, ARKADY;
THØGENSEN, JOAKIM REIMER y
GRILL, MARIE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 633 320 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 sistema para la purificación del gas de escape procedente de un motor de combustión interna

5 La presente invención se refiere a un tratamiento posterior de los gases de escape procedentes de un motor de combustión interna en términos de eliminación o reducción de compuestos nocivos. Más particularmente, la invención se focaliza en la eliminación de sustancias en partículas y en la reducción de óxidos de nitrógeno en el escape de un motor procedente de los motores de combustión interna de mezcla pobre, y en particular de los motores diesel.

Se conocen motores de mezcla pobre que son eficientes energéticamente, pero tienen la desventaja de formar sustancias en partículas y óxidos de nitrógeno, que deben ser eliminados o al menos reducidos en el escape del motor.

10 Para impedir la contaminación medioambiental y para satisfacer varias exigencias gubernamentales, los motores diesel modernos están provistos con un sistema de limpieza del gas de escape que comprende en serie un catalizador de oxidación para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, un filtro de partículas para la eliminación de sustancia en partículas y un catalizador que es activo en la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno (NOx).

Se conoce también la integración del catalizador SCR en el filtro de partículas.

15 La reducción catalítica selectiva de NOx en el gas de escape es conseguida usualmente por reacción con amoníaco introducido como tal o como un precursor del mismo, que es inyectado en contracorriente del gas de escape del catalizador SCR para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno, principalmente dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno (NOx), a nitrógeno.

Con este propósito se han descrito en la bibliografía numerosas composiciones catalizadoras.

20 En último término, las zeolitas activadas con cobre o hierro, han encontrado un gran interés, particularmente para utilizar en la aplicación automovilística, por ejemplo como se ha descrito en el documento WO 2008/132452 A.

25 Los catalizadores de zeolita que contienen cobre para aplicaciones de NH₃-SCR han mostrado una actividad elevada a baja temperatura. Sin embargo, en ciertas aplicaciones el catalizador puede ser expuesto a excursiones a alta temperatura en los gases de escape. Además el gas de escape contiene elevadas concentraciones de vapor de agua procedente del motor de combustión, que pueden deteriorar el rendimiento del catalizador de zeolita. La estabilidad hidrotérmica es a menudo un problema para catalizadores de zeolitas a base de Cu como un mecanismo posible de desactivación del catalizador es la degradación de la infraestructura de zeolita debido a su inestabilidad hacia condiciones hidrotérmicas, que es además mejorada por la presencia de cobre.

30 La desactivación de los catalizadores de zeolita que contienen cobre en aplicaciones de NH₃-SCR es causada típicamente por degradación de la infraestructura de zeolita debido a su inestabilidad hacia condiciones hidrotérmicas, que es además mejorada por la presencia de cobre. Sin embargo, la estabilidad es especialmente importante para aplicaciones automovilísticas en las que el catalizador experimentará excursiones a alta temperatura en una corriente de escape que contiene agua.

35 La desactivación del catalizador es un problema en particular en los sistemas de limpieza del gas de escape provistos con un filtro de partículas, que debe periódicamente ser regenerado activamente para impedir la aparición de presión sobre el filtro cargado con hollín.

La regeneración activa es realizada quemando el hollín capturado. La regeneración puede ser iniciada por inyección de combustible en el gas de escape a contracorriente del catalizador de oxidación o mediante calentamiento eléctrico del filtro de partículas.

40 Durante la regeneración activa la temperatura del gas de escape a la salida del filtro puede alcanzar más de 850 °C y un contenido de vapor de agua mayor del 15% y hasta del 100% durante periodos de tiempo comprendidos entre 10 y 15 minutos dependiendo de la cantidad de hollín capturado en el filtro.

45 Es el objeto general de la invención proporcionar un método para la eliminación de compuestos nocivos en motores de combustión interna de mezcla pobre, tales como sustancias en partículas por medio de un filtro de partículas y de óxidos de nitrógeno mediante la reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno en contacto con un catalizador que sea hidrotérmicamente estable cuando es expuesto a elevadas temperaturas y elevada concentración de vapor de agua durante la regeneración activa del filtro de partículas.

Se ha encontrado que el objeto de la invención puede ser conseguido utilizando una zeolita o zeotipo que tiene una infraestructura de tipo AEI hidrotérmicamente estable, en el que la estructura es preservada en condiciones de envejecimiento hidrotérmico incluso cuando hay presente cobre en la zeolita o zeotipo.

50 Como consecuencia del anterior hallazgo, esta invención proporciona un método para la purificación del gas de escape procedente de un motor de combustión interna que comprende

- reducir el contenido de hollín en el gas de escape haciendo pasar el gas a través de un filtro de partículas;
- reducir subsiguientemente el contenido de óxidos de nitrógeno en presencia de amoníaco o de un precursor del mismo por contacto con un catalizador que es activo en NH_3 -SCR;
- 5 regenerar periódicamente el filtro mediante la combustión de hollín capturado en el filtro y aumentar por ello la temperatura del gas de escape hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$ y el contenido de vapor de agua hasta un 100% en volumen; y
- hacer pasar el gas de escape desde el filtro a través del catalizador durante la regeneración del filtro, en donde el catalizador comprende una zeolita y/o zeotipo hidrotérmicamente estable que tiene una infraestructura de tipo AEI y cobre incorporado en la infraestructura.
- 10 "Hidrotérmicamente estable" significa que el catalizador de zeolita y zeotipo tiene la capacidad de retener al menos del 80 a 90% de área inicial y del 80 a 90% del volumen microporoso después de la exposición a temperaturas de al menos $600\text{ }^\circ\text{C}$ y un contenido de vapor de agua de hasta un volumen del 100% durante 13 horas, y al menos del 30 al 40% de área inicial y volumen microporoso después de exposición a temperaturas de al menos $750\text{ }^\circ\text{C}$ y un contenido de vapor de agua de hasta un volumen del 100% durante 13 horas.
- 15 Preferiblemente, la zeolita o zeotipo hidrotérmicamente estable con una infraestructura de tipo AEI tiene una relación atómica de silicio a aluminio de entre 5 y 50 para la zeolita o de entre 0,02 y 0,5 para el zeotipo.
- Los catalizadores de zeolita o zeotipo más preferidos para utilizar en la invención son la zeolita SSZ-39 y el zeotipo SAPO-18 ambos de los cuales tienen las infraestructuras "AEI", en donde el cobre es introducido por impregnación, intercambio de iones líquidos o intercambio de iones sólidos.
- 20 La relación atómica del cobre al aluminio se prefiere que esté entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1 para la zeolita. Para el zeotipo la relación atómica de cobre a silicio preferida es de manera correspondiente entre 0,01 y aproximadamente 1.
- Por medio de los catalizadores anteriores empleados en la invención, el 80% de la reducción inicial de NO_x se mantiene a $250\text{ }^\circ\text{C}$ después de envejecer a $750\text{ }^\circ\text{C}$ en comparación con el 20% para un catalizador Cu-CHA.
- 25 Así, en una realización de la invención, el 80% de la reducción inicial de óxidos de nitrógeno a $250\text{ }^\circ\text{C}$ es mantenido después de que el catalizador haya sido expuesto a una temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ y a un contenido de vapor de agua del 100% en el gas de escape durante 13 horas.
- La invención proporciona además un sistema de limpieza del gas de escape, que comprende un filtro de partículas que se puede regenerar activo y un catalizador SCR que comprende una zeolita y/o zeotipo estable hidrotérmicamente microporoso que tiene la infraestructura de tipo AEI y que es promovido con cobre.
- 30 En una realización del sistema de limpieza del gas de escape según la invención, el catalizador SCR está integrado en el filtro de partículas.
- En otra realización, la relación atómica de cobre a aluminio es de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1 para la zeolita y la relación atómica de cobre a silicio es de entre 0,01 y aproximadamente 1 para el zeotipo.
- 35 Aún en otra realización, la relación atómica de silicio a aluminio en el catalizador SCR está entre 5 y 50 para la zeolita y entre 0,02 y 0,5 para el zeotipo.
- En otra realización, el catalizador SCR retiene el 80% de la reducción inicial de óxidos de nitrógeno a $250\text{ }^\circ\text{C}$ después de que el catalizador ha sido expuesto a una temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ y a un contenido de vapor de agua del 100% en el gas de escape durante 13 horas.
- 40 Una realización, el catalizador SCR retiene del 80 al 90% de la microporosidad inicial después de envejecer a $600\text{ }^\circ\text{C}$, y el 30 al 40% de la microporosidad inicial después de envejecer a $750\text{ }^\circ\text{C}$.
- Aún en una realización, el catalizador SCR es un aluminio-silicato de zeolita SSZ-39 y/o fosfato de silicio-aluminio SAPO-18.
- En las realizaciones anteriores, el catalizador SCR puede ser depositado sobre una estructura de soporte monolítica.
- 45 El sistema catalizador Cu-SSZ-39 ha mostrado un rendimiento mejorado comparado con el típico Cu-SSZ-13 del "Estado de la técnica" cuando se comparan relaciones de Si/Al similares.

Ejemplo 1: Preparación del catalizador Cu-SSZ-39

La zeolita SSZ-39 con la infraestructura de tipo código AEI fue sintetizada de una manera similar a como se ha dado en la patente de los EE.UU 5.958.370 utilizando 1,1,3,5-tetrametilpiperidinio como el modelo orgánico. Un gel con la

siguiente composición: 30 Si : 1,0 Al : 0,51 NaOH : 5,1 OSDA : 600 H₂O, fue sometido a autoclave a 135 °C durante 7 días, el producto fue filtrado, lavado con agua, secado y calcinado al aire. El SSZ-39 final tenía una relación Si/Al = 9,1 medida por ICP-AES.

5 Para obtener el Cu-SSZ-39 la zeolita calcinada se sometió a un intercambio iónico con Cu(CH₃COO)₂ para obtener el catalizador final con una relación de Cu/Al = 0,52 después de calcinación.

El patrón de difracción de polvo en rayos X (PXRD) de Cu-SSZ-39 después de calcinación está mostrado en la fig. 1.

Ejemplo 2: Ensayo catalítico

10 La actividad de las muestras para la reducción catalítica selectiva de NO_x fue ensayada en un reactor de lecho fijo para simular una corriente de escape del motor utilizando un caudal total de 300 ml/min consistente de 500 ppm de NO, 533 ppm de NH₃, 7% de O₂, 5% de H₂O en N₂ en que se ensayaron 40 mg de catalizador.

El NO_x presente en los gases de salida procedentes del reactor fueron analizados continuamente y la conversión esta mostrada en la fig. 2.

Ejemplo 3: Ensayo de durabilidad hidrotérmica

15 Con el fin de ensayar la estabilidad hidrotérmica de las zeolitas, se hicieron tratamientos humeantes a las muestras. Se expusieron a agua alimentada (2,2 ml/min) a 600 o 750 °C durante 13 horas en un horno convencional y después se ensayaron de manera similar al Ejemplo 2.

Los resultados catalíticos pueden verse también en la fig. 2. Las muestras que sufrieron un tratamiento hidrotérmico han sido marcadas con 600 o 700 °C, dependiendo de la temperatura utilizada durante el tratamiento hidrotérmico.

20 También se ha realizado una caracterización adicional a todas las muestras tratadas. Los patrones de PXRD después de los tratamientos hidrotérmicos están mostrados en la fig. 1, y las áreas de BET, áreas de microporos, y volúmenes de microporos de muestras tratadas están resumidos en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo 4: Ejemplo comparativo con Cu-CHA (Cu-SSZ-13)

Se preparó una zeolita Cu-CHA a partir de un gel con la composición molar: SiO₂ : 0,033 Al₂O₃ : 0,50 OSDA : 0,50 HF : 3 H₂O, donde el OSDA es hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantamonio.

25 El gel fue sometido a autoclave a 150 °C durante 3 días bajo limpieza en un tambor para dar un producto de zeolita final con una relación Si/Al = 12,7 después de lavado, secado y calcinación.

Para obtener el Cu-CHA la zeolita calcinada se sometió a un intercambio iónico con Cu(CH₃COO)₂ para obtener el catalizador final con una relación de Cu/Al = 0,54.

El diseño de difracción de polvo por rayos X (PXRD) de Cu-CHA después de calcinación está mostrado en la fig. 1.

30 Este catalizador fue también ensayado de acuerdo con el ejemplo 2, y la durabilidad hidrotérmica fue evaluada de manera similar al ejemplo 3. Los resultados catalíticos están resumidos en la fig. 2 de los dibujos. Los patrones de PXRD de muestras de CHA tratadas están mostrados en la fig. 1, y las propiedades de textura (área de BET, volumen de microporo, y área de microporo) están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Área de BET (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
SSZ-39_Calc	571	568	0,28
SSZ-39_600 °C	554	551	0,28
SSZ-39_750 °C	565	563	0,28
Cu-SSZ-39_600 °C	465	463	0,24
Cu-SSZ-39_750 °C	158	152	0,09
CHA_Calc	675	637	0,32
CHA_600 °C	687	645	0,32
CHA_750 °C	674	623	0,31
Cu-CHA_600 °C	633	585	0,29
Cu-CHA_750 °C	50	35	0,02

Ejemplo 5: Cu-SAPO-18

El fosfato de silicio-alumino SAPO-18 con la infraestructura de tipo código AEI fue sintetizado de acuerdo con [Chen, J. M. Thomas, P. A. Wright, R. P. Townsend, Catal. Lett. 28 (1994) [241-248] e impregnado con 2% en peso de Cu. El catalizador Cu-SAPO-18 final fue tratado hidrotérmicamente en 10% de H₂O y 10% de O₂ a 750 °C y ensayado en las mismas condiciones que se han dado en el Ejemplo 2. Los resultados están mostrados en la fig. 2 de los dibujos.

REIVINDICACIONES

1. Método para la purificación del gas de escape procedente de un motor de combustión interna que comprende reducir el contenido de hollín en el gas de escape haciendo pasar el gas a través de un filtro de partículas;
reducir subsiguientemente el contenido de óxidos de nitrógeno en presencia de amoníaco o de un precursor del mismo por contacto con un catalizador que es activo en NH₃-SCR;
regenerar periódicamente en filtro mediante la combustión de hollín capturado en el filtro y aumentar por ello la temperatura del gas de escape hasta 850 °C y el contenido de vapor de agua hasta un 100% en volumen; y
hacer pasar el gas de escape desde el filtro a través del catalizador durante la regeneración del filtro, en donde el catalizador consiste de una zeolita SSZ-39 microporosa hidrotérmicamente estable activada con cobre.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la relación atómica de cobre a aluminio es de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1 para la zeolita SSZ-39.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el 80% de la reducción inicial de óxidos de nitrógeno a 250 °C es mantenido después de que el catalizador ha sido expuesto a una temperatura de 750 °C y con un contenido en vapor de agua del 100% en el gas de escape durante 13 horas.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que al menos el 80 al 90% de la microporosidad inicial es mantenido después de envejecer a 600 °C, y al menos el 30 al 40% es mantenido después de envejecer a 750 °C.
5. Un sistema de limpieza de gas de escape, que comprende un filtro de partículas activo que se puede regenerar y un catalizador SCR caracterizado por que el catalizador SCR comprende una zeolita SSZ-39 microporosa estable hidrotérmicamente activada con cobre.
6. El sistema de limpieza de gas de escape de la reivindicación 5, en el que el catalizador SCR está integrado en el filtro de partículas.
7. El sistema de limpieza de gas de escape de la reivindicación 5 o 6, en el que la relación atómica de cobre a aluminio es de entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 1 para la zeolita SSZ-39.
8. El sistema de limpieza de gas de escape de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en donde el catalizador SCR retiene el 80% de la reducción inicial de óxidos de nitrógeno a 250 °C después de que el catalizador ha sido expuesto a una temperatura de 750 °C y un contenido en vapor de agua del 100% en el gas de escape durante 13 horas.
9. El sistema de limpieza de gas de escape de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en donde el catalizador SCR retiene al menos el 80 al 90% de la microporosidad inicial después de envejecer a 600 °C, y al menos el 30 al 40% de la microporosidad inicial después de envejecer a 750 °C.
10. El sistema de limpieza de gas de escape de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en donde el catalizador SCR está depositado sobre una estructura de soporte monolítica.

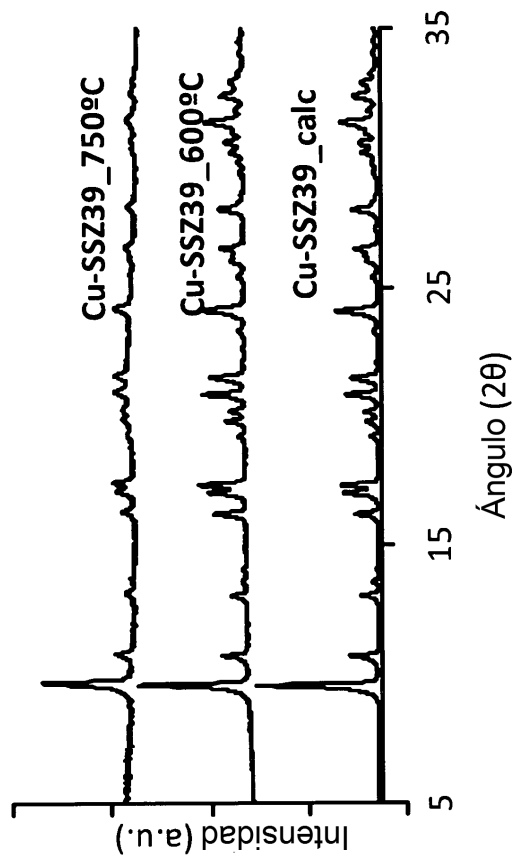


FIG. 1A

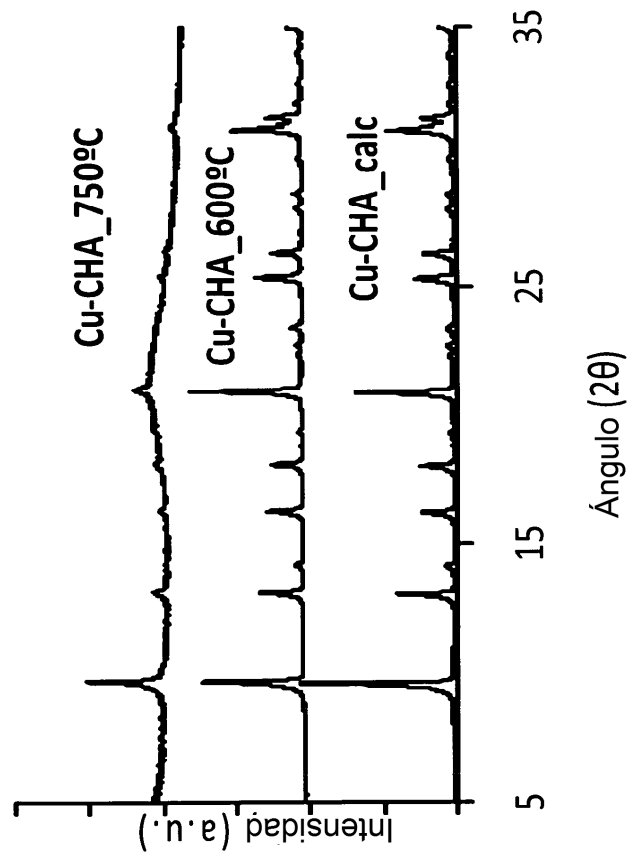


FIG. 1B

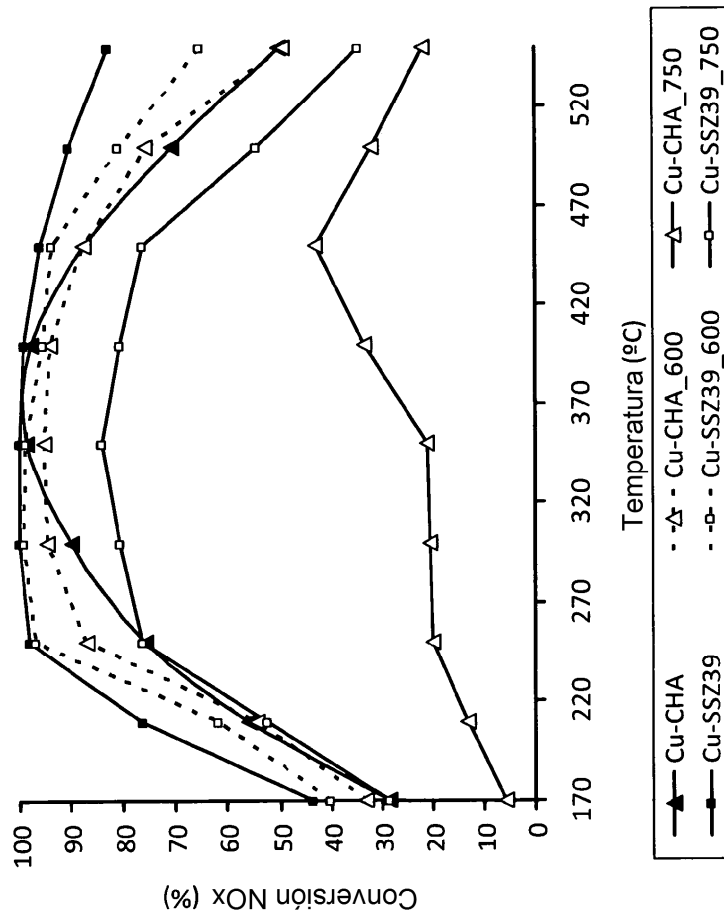


FIG. 2

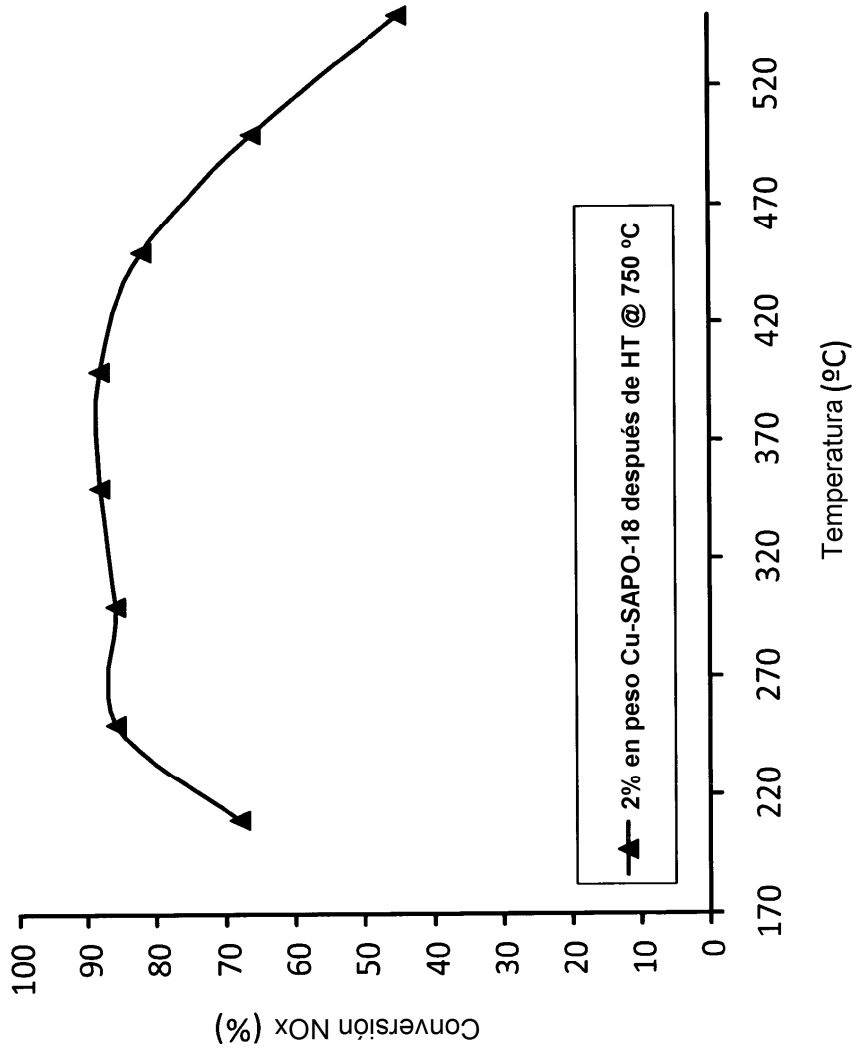


FIG. 3