(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 641 241**

(51) Int. CI.:

B01J 23/38 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2010 PCT/US2010/043463**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11017139**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2010 E 10806915 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2461905**

(54) Título: **Preparación de catalizador de oxidación para motores diésel por medio de deposición de nanopartículas coloidales**

(30) Prioridad:

27.07.2010 US 844287
05.08.2009 US 231427 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2017

(73) Titular/es:

BASF CORPORATION (100.0%)
100 Campus Drive
Florham Park, NJ 07932, US

(72) Inventor/es:

SIANI, ATTILIO;
MULLER-STACH, TORSTEN;
NEUBAUER, TORSTEN y
WEI, XINYI

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Preparación de catalizador de oxidación para motores diésel por medio de deposición de nanopartículas coloidales

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un método de producción de un catalizador de metal precioso.

Antecedentes de la invención

El gas de escape emitido a partir de un motor de combustión interna tal como un motor de automóvil contiene monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), óxidos de nitrógeno (NO_x), etcétera. Estas sustancias perjudiciales se purifican generalmente mediante un catalizador de purificación de gas de escape en el que un componente de catalizador que consiste principalmente en un metal precioso tal como platino (Pt), rodio (Rh), paladio (Pd), iridio (Ir), etc., está soportado por un soporte de óxido tal como alúmina.

Para soportar el metal precioso del componente de catalizador sobre el soporte de óxido, se usa generalmente un método que implica las etapas de usar una disolución de un compuesto de metal precioso opcionalmente modificado, que permite que el soporte de óxido se impregne con esta disolución para dispersar el compuesto de metal precioso sobre la superficie del soporte de óxido, y secar en estufa el soporte de óxido. Se emplean generalmente materiales que tienen una elevada área superficial específica tal como gamma-alúmina para el soporte de óxido para dar una gran área de contacto con el componente de catalizador para el gas de escape.

Se sabe que el rendimiento de catalizadores de metal soportados depende de la estructura y composición de las nanopartículas de metal que contienen, y la naturaleza del soporte.

Aunque son sencillos, los métodos de impregnación convencionales usados para la preparación de catalizadores soportados a menudo proporcionan un control limitado sobre la estructura de los materiales resultantes (es decir, tamaño de partícula promedio, composición de partícula y ubicación de los componentes activos).

Con el fin de superar tales desventajas, la bibliografía publicada describe el uso de rutas de síntesis alternativas tales como el uso de precursores organometálicos de agrupaciones de carbonilo moleculares así como métodos que implican el uso de agentes de plantilla (por ejemplo, tensioactivos y polímeros). Las posibles ventajas de usar agrupaciones de carbonilo metálicas como fuente de metales preciosos para aplicaciones catalíticas se hallan en las elevadas dispersiones de metal y la homogeneidad en la composición de tamaño de partícula debido a la temperatura relativamente baja del procedimiento de activación y, cuando se usan precursores de agrupaciones heterometálicas, a los enlaces heterometálicos preformados. Sin embargo, la estabilidad limitada de tales agrupaciones sobre las superficies de diversos soportes, así como las dificultades en su síntesis y manejo, hace que el uso de catalizadores derivados de agrupaciones sea problemático para aplicaciones a gran escala.

Por otro lado, las rutas de síntesis basadas en el uso de agentes de plantilla ofrecen la posibilidad de preparar nanopartículas metálicas coloidales con tamaño y composición de partícula controlados. Las etapas de síntesis para la preparación de catalizadores de metal soportados a través de rutas coloidales implican frecuentemente la interacción entre los precursores de metal y el agente protector seguido por un tratamiento de reducción que conduce a la formación de una suspensión coloidal metálica. Tal suspensión metálica puede entonces depositarse sobre la superficie de soporte y finalmente el agente protector retirarse para exponer las nanopartículas a los reactivos.

En la bibliografía se notifican pocos ejemplos que describan el uso de coloides de metales preciosos estabilizados con polímero como precursores para la preparación de catalizadores de metal soportados en los que se consiguen dispersiones metálicas mejoradas con respecto a métodos convencionales.

Liu *et al.* (Polim. Adv. Technol. 1996, 7, 634) describen la deposición de nanopartículas de Pt y Pd protegidas con polivinilpirrolidona (PVP) y poli(alcohol vinílico) (PVA) sobre una superficie de SiO_2. Sin embargo, tal superficie necesitaba tratarse previamente mediante adsorción previa de poli(ácido acrílico) para garantizar la deposición de las nanopartículas tapadas con polímero.

Se prepararon suspensiones coloidales de Pd por Burton *et al.* (Top. Catal. 2008, 49, 227-232) calentando hasta 300ºC un precursor de Pd adecuado en una disolución de trioctilfosfina o de octilamina. Entonces se lavaron las partículas obtenidas con hexano y se depositaron sobre un soporte oxídico seguido por calcinación del soporte con el fin de retirar el agente de taponamiento.

Se ha requerido además mayor rendimiento de purificación del gas de escape para un catalizador de purificación de gas de escape de este tipo para la protección medioambiental. El control del tamaño de agrupación del metal

precioso hasta un tamaño óptimo es una manera. Según el método de soporte del metal precioso de la técnica anterior que usa una disolución del compuesto de metal precioso, el metal precioso se adsorbe sobre el soporte de óxido a un nivel atómico en el que el compuesto de metal precioso se dispersa en la superficie del soporte de óxido, pero los átomos del metal precioso se mueven e invitan al crecimiento del grano en el procedimiento de secado en estufa en el que el metal precioso se soporta firmemente. Por tanto, ha sido extremadamente difícil soportar solamente el metal precioso de un tamaño de agrupación deseado sobre el soporte de óxido.

La publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) n.º 2003-181288 propone un método para soportar un metal precioso sobre un soporte de óxido introduciendo el metal precioso en los poros de un material de carbono hueco tal como un nanocuerno de carbono o un nanotubo de carbono de manera que el metal precioso forma una agrupación que tiene un tamaño deseado, en vez de soportar directamente el metal precioso sobre el soporte de óxido, fijar el metal precioso al material de carbono, luego secarlos en estufa juntos y después de eso quemar y retirar el material de carbono y al mismo tiempo, soportar el metal precioso sobre el soporte de óxido.

Según un método de este tipo, el metal precioso existe dentro de los poros del material de carbono hasta que el material de carbono se quema y se retira, y cuando el material de carbono se quema y se retira, el metal precioso se soporta rápidamente sobre el soporte de óxido. Por tanto, el metal precioso puede soportarse sustancialmente por el soporte de óxido a un tamaño de agrupación dentro de los poros del material de carbono. Sin embargo, este método no carece de problemas en los que el metal precioso debe introducirse en los poros del material de carbono hueco, lo que da como resultado baja productividad.

Torigoe, Esumi *et al.* proponen en “Chemical Industry”, págs. 276-296 (1998) producir partículas de metales preciosos que tienen tamaños de partícula del orden de nm reduciendo una disolución mixta de un compuesto de polímero tal como polivinilpirrolidona e iones de metales preciosos usando un agente reductor tal como H_2, $NaBH_4$, C_2H_5OH, o similares.

Sin embargo, cuando se usa un compuesto como agente reductor en el método descrito anteriormente, existe el problema de que cuando un elemento o elementos están contenidos en la mezcla de compuesto como impurezas en las partículas de metales preciosos finales. Cuando se usa $NaBH_4$ como agente reductor, por ejemplo, se mezclan Na y B. Cuando se usa un alcohol como agente reductor, no sólo el alcohol, sino también las cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, etc., formados mientras se oxida el alcohol durante la reducción de los iones metálicos, pueden mezclarse. Cuando se usa hidrógeno como agente reductor, se producen problemas porque el diámetro de partícula de las partículas de metales preciosos resultantes se vuelve grande y las partículas son irregulares.

El documento WO 2004/089508 proporciona un método de preparación de un catalizador de oxidación para oxidar la fracción orgánica volátil y un filtro de flujo de pared catalizado para su uso en la eliminación de partículas de hollín de gases de escape de motores diésel, que incluye preparar una sal de PGM y una sal de metal de transición/alcalino con un compuesto de polímero soluble en agua y un agente reductor, para obtener una primera disolución coloidal, que entonces se recubre por lavado a un sustrato de cerámica monolítico recubierto con soporte de catalizador, seguido por un procedimiento de calcinación a altas temperaturas, para obtener un catalizador de oxidación; y tratar una sal de PGM y una mezcla de sal metálica que incluye al menos una seleccionada de un primer grupo de metal de catalizador para aumentar la actividad de oxidación para el monóxido de nitrógeno (NO) y al menos una seleccionada de un segundo grupo de metal de catalizador para disminuir una temperatura de combustión de partículas de hollín mediante agentes de oxidación, tales como dióxido de nitrógeno y oxígeno, con un compuesto de polímero soluble en agua y un agente reductor, para obtener una segunda disolución coloidal, que después se recubre por lavado sobre un filtro de flujo de pared recubierto con soporte de catalizador, seguido por un procedimiento de calcinación a altas temperaturas, para obtener un filtro de flujo de pared catalizado.

El documento WO 95/32790 se refiere en general al control de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno en el gas de escape de motores de combustión interna. Más particularmente, la invención se refiere a la eliminación de NO cuando los gases de escape incluyen oxígeno sustancialmente en exceso del necesario para la combustión del combustible. Este es, por ejemplo, el caso de los motores de combustión pobre, motores diésel y otros motores actualmente en desarrollo.

El documento US 2008/0268159 se refiere a un método de producción de un catalizador de metal precioso. Más específicamente, la presente invención se refiere a un método de producción de un catalizador de metal precioso, cuyo tamaño de agrupación está controlado. El documento US 2008/0628159 proporciona un método de producción de un catalizador de metal precioso que incluye las etapas de mezclar uniformemente una disolución que contiene un metal precioso y una disolución acuosa de un compuesto de polímero que puede coordinarse con el metal precioso para formar un complejo del metal precioso y el compuesto de polímero, añadir la disolución acuosa gota a gota que contiene el complejo a agua que contiene microburbujas que contienen hidrógeno en las mismas, mezclar las disoluciones para reducir el metal precioso, soportar la disolución mixta sobre un soporte y secar en estufa la disolución.

Los documentos EP 0 457 480 A1 y EP 1 611 952 A1 se refieren a un procedimiento para preparar un catalizador

para la reducción catalítica, comprendiendo el catalizador material catalítico, es decir, coloide metálico tal como platino, sobre un soporte y un método para la preparación de un catalizador usando un coloide metálico de múltiples elementos, respectivamente.

Además, el documento US 2007/155626 A1 se refiere a un método de producción de polvo de catalizador para la purificación de gas de escape que comprende una etapa de precipitar uno cualquiera de una partícula de metal noble y una partícula de metal de transición en una micela inversa, la partícula de metal noble está soportada sobre un material poroso.

El documento US 2006/240977 A1 da a conocer un procedimiento para sintetizar un catalizador para purificar gas de escape, teniendo el catalizador una capa de recubrimiento de un portador compuesto por un compuesto inorgánico poroso y al menos un metal noble.

El documento WO 2005/063390 A1 da a conocer un método para preparar un polvo de catalizador para purificar gas de escape, comprendiendo el catalizador un portador poroso que tienen un parte de complejo que contiene material de metal transición configurada para sostener una partícula de metal noble.

El documento US 2009/011177 A1 se refiere a un catalizador de limpieza de gas de escape cuyo componente catalítico, es decir, coloide de platino, está soportado sobre un portador y el documento WO 98/32956 A2 da a conocer un conversor catalítico para tratar gas de escape que tiene un catalizador con metal noble sobre una superficie de cristal de tamiz molecular y un método de elaboración del mismo.

El documento US 2005/0239642 A1 se refiere a un filtro catalítico para eliminar partículas de hollín de gases de escape de motores diésel y a un método de preparación del mismo.

El documento US 5 897 846 A da a conocer un conversor de catalizador que tiene un catalizador con metal noble, tal como platino o aleación de platino dispersado sobre la superficie de cristal de tamiz molecular y un método de tratamiento de gas de escape de motor diésel usando el mismo.

Además, el documento EP 1 886 726 A1 se refiere a una agrupación de metal que porta el soporte de óxido de metal usado como catalizador para la purificación de gas de escape y a un procedimiento para la producción del mismo.

Finalmente, el documento EP 2 452 750 A1 da a conocer un catalizador de purificación de gas de escape que comprende un soporte de óxido de metal cristalino y una partícula de metal noble soportada sobre el soporte y un método para producir el mismo.

Los procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica tienen varias desventajas como, por ejemplo, el uso de procedimientos de varias etapas para obtener el catalizador final, control limitado sobre la ubicación de las nanopartículas coloidales tras la impregnación sobre un filtro de flujo de pared recubierto con soporte, el uso de tratamiento a alta temperatura para la formación de la suspensión coloidal o el uso de un generador de microburbujas de H_2, que tienen vida útil limitada en disolución. Estas desventajas limitan la aplicabilidad del método y la productividad.

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un catalizador evitando las desventajas de los procedimientos conocidos del estado de la técnica.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador, que comprende al menos las etapas de:

(1) añadir un agente protector a una disolución acuosa de un precursor de metal para dar una mezcla (M1),

(2) añadir un agente reductor a la mezcla (M1) para dar una mezcla (M2), en el que el agente reductor es un borohidruro de metal alcalino,

(3) añadir un material de soporte a la mezcla (M2) para dar una mezcla (M3),

(4) ajustar el pH de la mezcla (M3) hasta un valor en el intervalo de desde 2 hasta 7,

(5) separar la fase sólida y líquida de la mezcla (M3).

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador. En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un catalizador, que comprende al menos las etapas de:

(1) añadir un agente protector a una disolución acuosa de un precursor de metal para dar una mezcla (M1),

(2) añadir un agente reductor a la mezcla (M1) para dar una mezcla (M2), en el que el agente reductor es un borohidruro de metal alcalino,

(3) añadir un material de soporte a la mezcla (M2) para dar una mezcla (M3),

(4) ajustar el pH de la mezcla (M3) hasta un valor en el intervalo de desde 2 hasta 7,

(5) separar la fase sólida y líquida de la mezcla (M3).

Según el procedimiento de la presente invención, se obtiene un catalizador que contiene partículas de metal altamente dispersadas sobre un material de soporte.

La presente invención mejora el estado de la técnica descrito anteriormente reduciendo el número de etapas de preparación. Esto da como resultado una mejora del procedimiento y reducción de costes.

Además, el procedimiento según la presente invención puede llevarse a cabo sin atmósfera inerte, eliminando así la necesidad de gases de purga o atmósferas inertes tras la disolución e interacción del precursor de sal metálica con el agente protector.

Al usar el procedimiento de la presente invención, es posible obtener la deposición de los nanomateriales compuestos de metal sobre la superficie del soporte mediante control simplificado sobre las propiedades fisicoquímicas (es decir, pH) de las disoluciones coloidales metálicas usadas como precursor.

Puede evitarse el uso de polímeros y/o disolventes adicionales en la disolución acuosa para obtener una dispersión metálica y composición de nanopartículas de metal más homogénea con respecto a métodos convencionales.

Finalmente, se elimina la necesidad de múltiples etapas de interacción y/o etapas de reducción del agente de metal/protector para formar nanopartículas de Pt/Pd altamente dispersadas con composición homogénea según la presente invención. Según la presente invención, la composición de las partículas de Pt/Pd resultantes está controlada por la cantidad de Pt/Pd relativa usada en la preparación.

Los catalizadores obtenidos por el procedimiento según la presente invención muestran una actividad catalítica mejorada de los materiales resultantes incluso después de tratamiento hidrotérmico a 800ºC durante 12 h.

El procedimiento según la presente invención comprende las etapas (1) a (5). Según la etapa (1), se añade un agente protector a una disolución acuosa de un precursor de metal para dar una mezcla (M1).

Como precursor de metal, puede añadirse cualquier compuesto adecuado que sea soluble en agua, es decir, que sea adecuado para preparar una disolución acuosa del precursor de metal. Compuestos adecuados son, por ejemplo, sales metálicas. Preferiblemente, se usa un compuesto adecuado de un metal seleccionado del grupo que consiste en platino, paladio, rodio, oro y plata o mezclas de los mismos. Por ejemplo, se usan sales metálicas de platino, paladio, rodio, oro y plata o mezclas de las mismas en el procedimiento de la presente invención. En particular, el metal es paladio o platino.

Según una realización, la presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para preparar un catalizador tal como se dio a conocer anteriormente, en el que el precursor de metal se selecciona de sal metálica de platino, paladio, rodio, oro y plata o mezclas de las mismas.

Se usa una disolución acuosa del precursor de metal en la etapa (1). Según la presente invención, la concentración del metal en la disolución acuosa del precursor de metal está preferiblemente en el intervalo de desde $1*10^{-6}$ hasta $4,6*10^{-5}$ moles de metal por mol de disolución, más preferiblemente en el intervalo de desde $5*10^{-6}$ hasta $4,3*10^{-5}$ moles de metal por mol de disolución, más preferiblemente en el intervalo de desde $1*10^{-5}$ hasta $3,9*10^{-5}$ moles de metal por mol de disolución, más preferiblemente en el intervalo de desde $1,8*10^{-5}$ hasta $3,6*10^{-5}$ moles de metal por disolución.

Como agente protector, puede usarse cualquier compuesto adecuado en el contexto de la presente invención.

Agentes protectores adecuados son, por ejemplo, homo y copolímeros solubles que tienen uno o más grupos amino, amido, carboxílicos, aldehídicos o hidroxilo, y moléculas orgánicas que tienen uno o más grupos amino, amido, carboxílicos, aldehídicos o hidroxilo y mezclas de los mismos.

Según una realización adicional, la presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para preparar un catalizador tal como se dio a conocer anteriormente, en el que el agente protector se selecciona de homo y copolímeros solubles que tienen uno o más grupos amino, amido, carboxílicos, aldehídicos o hidroxilo, y moléculas orgánicas que tienen uno o más grupos amino, amido, carboxílicos, aldehídicos o hidroxilo y mezclas de los mismos.

Agentes protectores preferidos se seleccionan, por ejemplo, de poli(alcohol vinílico), poli(vinilpirrolidona), poli(etilenimina), poli(ácido acrílico), hidratos de carbono o citratos de metales alcalinos. Por tanto, según una realización preferida, la presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para preparar un catalizador tal como se dio a conocer anteriormente, en el que el agente protector se selecciona de poli(alcohol vinílico), poli(vinilpirrolidona), poli(etilenimina), poli(ácido acrílico), hidratos de carbono o citratos de metales alcalinos.

Según la presente invención, las razones adecuadas entre el precursor de metal y el agente protector se encuentran en el intervalo de desde 1:1 hasta 1:10 cuando se calculan como razón entre un mol de metal precioso y la unidad del agente protector. Las razones preferidas entre un mol de precursor de metal y una unidad de agente protector se encuentran en el intervalo de desde 1:2 hasta 1:4.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a presión ambiental a una temperatura de desde 15 hasta 35ºC, más preferiblemente a una temperatura de desde 20 hasta 30ºC, más preferiblemente a temperatura ambiente. Se prefiere llevar a cabo la reacción con agitación. Según la presente invención, se obtienen mezclas mezclando preferiblemente dos o más disoluciones que comprenden el mismo o diferentes componentes de metal precioso. Sin embargo, también es posible que se usen mezclas preformadas.

En la etapa (1) del procedimiento según la presente invención, se obtiene la mezcla (M1). Según la etapa (2), se añade un agente reductor a la mezcla (M1) para dar una mezcla (M2) en la que el agente reductor es un borohidruro de metal alcalino.

Las razones adecuadas entre el precursor de metal y el agente reductor se encuentran en el intervalo de desde 1:1 hasta 1:20 cuando se calculan como razón entre un mol de metal precioso y un mol del agente reductor. Las razones preferidas entre un mol de precursor de metal y un mol de agente reductor se encuentran en el intervalo de desde 1:2 hasta 1,8. La reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente con agitación.

Las mezclas así obtenidas podrían también constituirse mezclando dos o más mezclas (M2) que comprenden el mismo o diferentes componentes de metal precioso. Tales disoluciones podrían obtenerse también mezclando dos o más disoluciones (M1), que se obtienen en la etapa (1) mediante la adición del mismo o diferente agente protector, seguido por la adición del agente reductor. Además, la mezcla (M2) puede obtenerse mezclando una o más mezclas (M2) con una o más mezclas (M1) seguido por la adición del agente reductor.

En la etapa (2), se obtiene la mezcla (M2). A esta mezcla, se le añade un material de soporte para dar una mezcla (M3).

En principio, puede usarse cualquier material de soporte adecuado en el procedimiento según la presente invención. Materiales de soporte preferidos son, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de magnesio solos o como mezclas y/o disoluciones sólidas de estos materiales de soporte.

Según una realización adicional, la presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para preparar un catalizador tal como se dio a conocer anteriormente, en el que el material de soporte se selecciona de óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de magnesio solos o como mezclas y/o disoluciones sólidas de estos materiales de soporte.

Se eligen cantidades adecuadas del material de soporte para que tenga una concentración final de metales preciosos sobre el soporte en el intervalo de desde el 0,01% hasta el 10% p/p con respecto al material resultante. Concentraciones preferidas del metal precioso sobre el material de soporte están en el intervalo de desde el 0,1% hasta 5% p/p con respecto al material de soporte.

Según la presente invención, el material de soporte se añade a la mezcla a temperatura ambiente mientras que se agita la mezcla.

Según la etapa (4) del procedimiento de la presente invención, el pH de la mezcla (M3) obtenido en la etapa (3) del procedimiento de la presente invención se ajusta a un valor en el intervalo de desde 2 hasta 7.

Según la presente invención, el pH puede ajustarse mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, mediante la adición de un ácido adecuado, en particular un ácido mineral como HCl o HNO_3.

Según la presente invención, el ajuste del pH se lleva a cabo preferiblemente a temperatura ambiente mientras se agita la disolución.

En la etapa (5) del procedimiento de la presente invención, se separan las fases sólida y líquida de la mezcla (M3). La separación puede lograrse mediante cualquier método, por ejemplo, filtración o centrifugación o evaporación del disolvente. Según una realización adicional, la presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para preparar un catalizador tal como se dio a conocer anteriormente, en el que en la etapa (5) la fase sólida y líquida de la mezcla (M3) se separan mediante filtración o evaporación del disolvente.

El procedimiento según la presente invención también comprende etapas adicionales, por ejemplo, etapas de calentamiento o enfriamiento o etapas para alterar la concentración de cualquiera de las mezclas obtenidas en el procedimiento de la presente invención. Las etapas adicionales pueden llevarse a cabo antes o después de las etapas (1) a (5) o entre cualquiera de las etapas (1), (2), (3), (4) y/o (5) del procedimiento de la presente invención.

Según el procedimiento de la presente invención, se obtiene un catalizador que tiene nanopartículas altamente dispersadas con composición homogénea.

Los catalizadores obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención muestran una actividad catalítica mejorada de los materiales resultantes incluso después de tratamiento hidrotérmico a 800ºC durante 12 h.

Los catalizadores dados a conocer tienen propiedades mejoradas. Por ejemplo, para un catalizador que comprende sólo platino como metal, después del tratamiento del catalizador a 450ºC durante un periodo de tiempo deseado en una atmósfera oxidante (aire), no menos del 65% de las partículas de metal tienen un diámetro promedio por debajo de 3 nm. Además, para un catalizador que comprende sólo platino como metal, después del tratamiento del catalizador obtenido a 800ºC durante 12 h en una atmósfera oxidante (el 10% de H_2O en aire), no menos del 22% de las partículas de metal tienen un diámetro promedio por debajo de 22 nm.

Para un catalizador que comprende platino y paladio como metales, después del tratamiento del catalizador obtenido a 800ºC durante 12 h en una atmósfera oxidante (el 10% H_2O en aire), no menos del 36% de las partículas de metal tienen un diámetro promedio por debajo de 22 nm. Además, para un catalizador que comprende platino y paladio como metales, después del tratamiento del catalizador obtenido a 800ºC durante 12 h en una atmósfera oxidante (el 10% H_2O en aire), no menos del 90% de las partículas de metal están constituidas por tanto Pt como Pd.

Los catalizadores obtenidos según el procedimiento según la presente invención o los catalizadores dados a conocer son en particular adecuados como catalizadores de oxidación para motores diésel, en particular debido a la resistencia térmica mejorada y el crecimiento de grano de partículas de metal reducido durante condiciones de envejecimiento hidrotérmico que simulan las condiciones de envejecimiento pobres normalmente encontradas durante el funcionamiento de un motor diésel. Por tanto, se describe el uso del catalizador obtenido mediante un procedimiento según la presente invención como catalizador de oxidación para motores diésel, y un procedimiento para oxidar gas de escape de motores diésel en el que el gas de escape de motores diésel se pone en contacto con el catalizador obtenido mediante un procedimiento según la presente invención.

Puede usarse un filtro de hollín catalizado en un sistema de tratamiento de emisiones integrado, en particular en un conducto de gas de escape que comprende uno o más componentes adicionales para el tratamiento de emisiones de gas de escape de motor diésel. Por ejemplo, tal conducto de gas de escape que, lo más preferiblemente, está en comunicación de fluido con el motor diésel, puede comprender un filtro de hollín catalizado y puede comprender además un artículo de catalizador de oxidación para motores diésel (DOC) y/o un artículo de reducción catalítica selectiva (SCR) y/o un artículo catalítico de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR). Lo más preferiblemente, el artículo de DOC y/o el artículo de SCR y/o el artículo de NSR están en comunicación de fluido con el filtro de hollín catalizado. El catalizador de oxidación para motores diésel puede ubicarse aguas arriba o aguas abajo del filtro de hollín catalizado y/o componente de reducción catalítica selectiva. Más preferiblemente, el filtro de hollín catalizado se ubica aguas abajo del artículo de DOC. Todavía más preferiblemente, el filtro de hollín catalizado se ubica o bien aguas arriba o bien aguas abajo del artículo de SCR.

Incluso más preferiblemente, aguas abajo del filtro de hollín catalizado, no hay artículo catalítico de reducción de NO_x comprendido en el sistema, preferiblemente no hay artículo catalítico de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR).

Un artículo de SCR adecuado para su uso en el conducto de gas de escape, normalmente, puede catalizar la reacción de O_2 con cualquier exceso de NH_3 a N_2 y H_2O, de manera que no se emite NH_3 a la atmósfera. Las composiciones de catalizador de SCR útiles usadas en el conducto de gas de escape también deben tener

resistencia térmica hasta temperaturas superiores a 650ºC. Pueden encontrarse tales altas temperaturas durante la regeneración del filtro de hollín catalizado aguas arriba. Se describen artículos de SCR adecuados, por ejemplo, en los documentos US 4.961.917 y US 5.516.497. Los artículos de SCR adecuados incluyen uno o ambos de un promotor de hierro y de cobre, presente normalmente en una zeolita en una cantidad de desde aproximadamente el 0,1 hasta el 30 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 1 hasta el 5 por ciento en peso, del peso total de promotor más zeolita. Las zeolitas típicas pueden presentar una estructura de entramado de CHA.

El filtro de hollín catalizado puede disponerse aguas abajo del DOC. En una disposición de este tipo, el filtro de hollín catalizado proporciona la ventaja de que HC y CO se reducen durante la combustión de hollín que, lo más preferiblemente, se logra por la zona aguas arriba del filtro. Además, el diseño específico de la zona posterior garantiza que en la zona aguas abajo del filtro de hollín catalizado, se genera una cantidad de NO_x lo más baja posible. Por tanto, aguas abajo de tal DOC, el filtro de hollín catalizado puede ser muy ventajoso en su función de limpieza para el tratamiento del gas de escape de motor diésel.

Además, el filtro de hollín catalizado tal como se definió anteriormente se usa en un método de tratamiento de una corriente de gas de escape de motor diésel, conteniendo la corriente de gas de escape partículas de hollín, comprendiendo dicho método poner en contacto la corriente de gas de escape con el filtro de hollín catalizado, preferiblemente después de haber dirigido la corriente de gas de escape a través de un catalizador de oxidación para motores diésel (DOC), comprendiendo dicho DOC preferiblemente un sustrato de flujo continuo o un sustrato de flujo de pared.

Además, se describe un sistema para tratar una corriente de gas de escape de motor diésel, comprendiendo el sistema un conducto de gas de escape en comunicación de fluido con el motor diésel por medio de un colector de gas de escape;

un filtro de hollín catalizado tal como se definió anteriormente; y

uno o más de lo siguiente en comunicación de fluido con el filtro de hollín catalizado: un catalizador de oxidación para motores diésel (DOC), un artículo de reducción catalítica selectiva (SCR), un artículo catalítico de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR).

Preferiblemente, en este sistema, el filtro de hollín catalizado se dispone aguas abajo del DOC. Más preferiblemente, el sistema no contiene un artículo de reducción catalítica de NO_x, y más preferiblemente, el sistema no contiene un artículo catalítico de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR).

Por tanto, se describe un método de tratamiento de una corriente de gas de escape de motor diésel, conteniendo la corriente de gas de escape partículas de hollín, comprendiendo dicho método poner en contacto la corriente de gas de escape con un filtro de hollín catalizado tal como se definió anteriormente, preferiblemente después de haber dirigido la corriente de gas de escape a través de un catalizador de oxidación para motores diésel (DOC), comprendiendo dicho DOC preferiblemente un sustrato de flujo continuo o un sustrato de flujo de pared.

Este método comprende además dirigir la corriente de gas de escape que resulta del DOC o del filtro de hollín catalizado a través de un artículo de reducción catalítica selectiva (SCR).

Descripción detallada de las figuras

Figura 1. Muestra el microscopio electrónico de transmisión de una muestra de Pt/Pd sobre un soporte de alúmina preparado siguiendo el procedimiento según el ejemplo 3 a continuación y detallando la composición de tamaño de partícula. El eje x del diagrama muestra el número de partículas (n.º), el eje y la razón de Pt/Pd (en mol/mol).

Figura 2. Muestra el espectro de XRD de Pt al 1% sobre óxido de aluminio preparado según el procedimiento de la invención. El eje x muestra la escala 2 theta (en º), el eje y la intensidad (en recuentos de lin; I/LC).

Figura 3. Muestra el espectro de XRD de Pt al 1% sobre óxido de aluminio preparado según un procedimiento según el estado de la técnica. El eje x muestra la escala 2 theta (en º), el eje y la intensidad (en recuentos de lin; I/LC).

Figura 4. Muestra el espectro de XRD de Pt al 0,67% y Pd al 0,33% sobre óxido de aluminio preparado según el procedimiento de la invención. El eje x muestra la escala 2 theta (en º), el eje y la intensidad (en recuentos de lin; I/LC).

Figura 5. Muestra el espectro de XRD de Pt al 0,67% y Pd al 0,33% sobre óxido de aluminio preparado según un procedimiento según el estado de la técnica. El eje x muestra la escala 2 theta (en º), el eje y la intensidad (en recuentos de lin; I/LC).

Figura 6. Muestra un diagrama que compara la actividad gaseosa de catalizadores preparados según el procedimiento de la invención con la de catalizadores de la técnica anterior. Se encuentra una descripción detallada de la figura 6 en el contexto del ejemplo 11 en el presente documento a continuación.

La presente invención se ilustra adicionalmente por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se diluyeron 10,2 g de una disolución de H_2PtCl_6 que contenía $5,1*10^{-2}$ moles de Pt por litro de disolución en 400 ml de agua y se añadió una cantidad oportuna de una disolución de PVP que contenía 10 mg de PVP por ml de disolución con el fin de lograr una razón en peso de Pt/PVP igual a 1. Después de dejar agitar la disolución a temperatura ambiente en aire durante 1 hora, se añadió $NaBH_4$ a la disolución a temperatura ambiente. Se escogió la cantidad de $NaBH_4$ con el fin de tener una razón en peso de Pt/$NaBH_4$ de 1/2. Tras la agitación durante 1 hora en aire de la mezcla obtenida, se añadió una cantidad apropiada de polvo de alúmina a la disolución con el fin de lograr una carga de metal total del 1% p/p y se ajustó el pH a un valor de 2,4 con una disolución de HCl que contenía HCl al 15% en peso. Después de 30 minutos de agitación se filtró la disolución y se recuperó el polvo sólido.

Ejemplo 2

Se usaron el mismo procedimiento y cantidades de reactivos que en el ejemplo 1 con la excepción de la adición de PVP. En este caso, se añadió una cantidad oportuna de disolución de PVP que contenía 10 mg de PVP por mg de disolución con el fin de lograr una razón en peso de Pt/PVP igual a 2.

Ejemplo 3

Se usaron el mismo procedimiento y cantidades de reactivos que en el ejemplo 2 con la excepción de que se diluyeron 6,6 g de una disolución de H_2PtCl_6 que contenía $5,1 *10^{-2}$ moles de Pt por litro de disolución en 400 ml de agua junto con 110 mg de K_2PdCl_4.

Tal como puede observarse a partir de la figura 1, las nanopartículas de metales preciosos comprenden tanto platino como paladio y la composición es la misma que se esperaría de la razón relativa de platino y paladio cuando se calcula basándose en el mol de metal precioso.

Ejemplo 4

Se diluyeron 6,6 g de una disolución de H_2PtCl_6 que contenía $5,1 *10^{-2}$ moles de Pt por litro de disolución en 400 ml de agua y se añadió una cantidad oportuna de una disolución de PVP que contenía 10 mg de PVP por ml de disolución con el fin de lograr una razón en peso de Pt/PVP igual a 1. Después de dejar agitar la disolución a temperatura ambiente en aire durante 1 hora, se añadió $NaBH_4$ a la disolución a temperatura ambiente. Se escogió la cantidad de $NaBH_4$ con el fin de tener una razón en peso de Pt/$NaBH_4$ de 1/2. Se agitó la disolución resultante durante 30 minutos y luego se añadieron 110 mg de K_2PdCl_4 a la disolución. Después de 30 minutos, se añadió $NaBH_4$ a la disolución a temperatura ambiente. Se escogió la cantidad de $NaBH_4$ con el fin de tener una razón en peso de Pd/$NaBH_4$ de 1/2. Tras la agitación durante 1 hora en aire de la mezcla obtenida, se añadió una cantidad apropiada de polvo de alúmina a la disolución con el fin de lograr una carga de metal total del 1% p/p y se ajustó el pH hasta un valor de 2,4 con una disolución de HCl que contenía HCl al 15% en peso. Después de 30 minutos de agitación se filtró la disolución y se recuperó el polvo sólido.

Ejemplo 5

Se usaron el mismo procedimiento y cantidades de reactivos que en el ejemplo 4 con la excepción de que el orden de adición de H_2PtCl_6 y de K_2PdCl_4 se ha invertido.

Ejemplo 6

Se usaron el mismo procedimiento y cantidades de reactivos que en el ejemplo 1 con la excepción de la adición de PVP. En este caso se añadió una cantidad oportuna de disolución de PVP que contenía 10 mg de PVP por mg de disolución con el fin de lograr una razón en peso de Pt/PVP igual a 4.

Ejemplo 7

Se usaron el mismo procedimiento y cantidades de reactivos que en el ejemplo 1 con la excepción de las cantidades

de H_2PtCl_6 y soporte que se escogieron para obtener un catalizador que tenía el 2% p/p de metal precioso con respecto al soporte.

Ejemplo 8

Se usaron el mismo procedimiento y cantidades de reactivos que en el ejemplo 3 con la excepción de las cantidades de H_2PtCl_6, K_2PdCl_4 y alúmina que se escogieron para obtener un catalizador que tenía el 4% p/p de metal precioso con respecto al soporte.

Ejemplo 9 - Ejemplo comparativo

En referencia a la figura 2, se muestra un espectro de XRD de una muestra que comprende Pt al 1% p/p con respecto al material de soporte depositado sobre un soporte de alúmina, preparado siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 1, que se envejeció térmicamente durante 12 horas a 800ºC.

La figura 3 muestra un espectro de XRD de una muestra que comprende Pt al 1% p/p con respecto al material de soporte depositado sobre un soporte de alúmina, preparado a partir del mismo precursor de metal precioso según métodos de impregnación con humedad incipiente del estado de la técnica, que se envejeció térmicamente durante 12 horas a 800ºC.

Tal como puede observarse, en la figura 2 el pico de difracción de Pt es más ancho y menos intenso que en el caso de la muestra preparada según la impregnación con humedad incipiente del estado de la técnica, indicando por tanto un tamaño de partícula promedio más pequeño.

Ejemplo 10 - Ejemplo comparativo

En referencia a la figura 4, se muestra un espectro de XRD de una muestra que comprende Pt al 0,67% p/p y Pd al 0,33% p/p con respecto al material de soporte depositado sobre un soporte de alúmina, preparado siguiendo el mismo procedimiento del ejemplo 3, que se envejeció térmicamente durante 12 horas a 800ºC.

La figura 5 muestra un espectro de XRD de una muestra que comprende Pt al 0,67% p/p y Pd al 0,33% p/p con respecto al material de soporte depositado sobre un soporte de alúmina, preparado a partir de los mismos precursores de metales preciosos según métodos de impregnación con humedad incipiente del estado de la técnica, que se envejeció térmicamente durante 12 horas a 800ºC.

Tal como puede observarse, en la figura 4 el pico de difracción de Pt/Pd es más ancho y menos intenso que en el caso de la muestra preparada según la impregnación con humedad incipiente del estado de la técnica, indicando por tanto un tamaño de partícula promedio más pequeño.

Ejemplo 11 – Comparación de los ejemplos y ejemplos del estado de la técnica

La figura 6 muestra la actividad gaseosa de la muestra sometida a prueba en un reactor de laboratorio que simula las emisiones de gases de escape de un motor diésel convencional. Las condiciones de reacción usadas fueron un reactor de tubo de lecho fijo en el que se diluyeron 40 mg de polvo con 100 mg de material de cordierita y se trituró y se tamizó la mezcla en el intervalo de 250-500 micrómetros. La velocidad de flujo de gas total fue de 200 ml/min y la velocidad espacial resultante fue equivalente a 15.000-20.000 por hora que experimentaría una muestra monolítica. La composición de gas usada en las pruebas en reactor de polvo comprendía CO 2000 ppm, NO 100 ppm, C_3H_6 300 ppm, C_3H_8 300 ppm, tolueno 350 ppm, el 12% de O_2, el 5% de H_2O. A menos que se especifique lo contario, las concentraciones de hidrocarburos (HC) se notifican en una base de C1.

Al inicio de la prueba de apagado, se equilibró la muestra de polvo en la mezcla de gas durante 20 minutos a 50ºC. La temperatura a la que se observó el 50% de conversión se denomina T50 y se usó como medida de la actividad de catalizador: cuanto más baja sea la T50, mejor es el rendimiento del catalizador. Se comparó la actividad después del envejecimiento térmico durante 12 h a 800ºC de las muestras preparadas según el procedimiento de la invención tal como se señala en el ejemplo 2, ejemplo 3, ejemplo 7 y ejemplo 8, con la de muestras preparadas según métodos de impregnación con humedad incipiente del estado de la técnica (IW) a partir de los mismos precursores de metales preciosos, depositados sobre el mismo material de soporte y que tienen el mismo contenido en metales preciosos que en el ejemplo 2, ejemplo 3, ejemplo 7 y ejemplo 8.

Tal como puede observarse, la actividad catalítica de las muestras preparadas según el procedimiento de invención es mayor que la de las muestras preparadas según métodos de impregnación del estado de la técnica tal como se indica por el valor de T50 más bajo de CO en la corriente de alimentación usada para la evaluación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un catalizador, que comprende al menos las etapas de:

(1) añadir un agente protector a una disolución acuosa de un precursor de metal para dar una mezcla (M1),

(2) añadir un agente reductor a la mezcla (M1) para dar una mezcla (M2), en el que el agente reductor es un borohidruro de metal alcalino,

(3) añadir un material de soporte a la mezcla (M2) para dar una mezcla (M3),

(4) ajustar el pH de la mezcla (M3) hasta un valor en el intervalo de desde 2 hasta 7,

(5) separar la fase sólida y líquida de la mezcla (M3).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente protector se selecciona de homo y copolímeros solubles que tienen uno o más grupos amino, amida, carboxílicos, aldehídicos o hidroxilo, y moléculas orgánicas que tienen uno o más grupos amino, amido, carboxílicos, aldehídicos o hidroxilo y mezclas de los mismos.

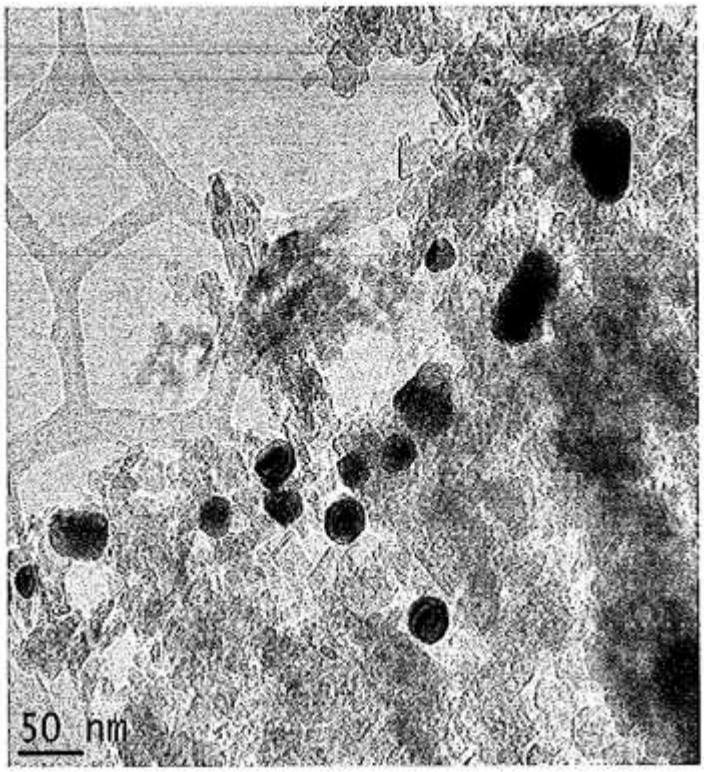
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el agente protector se selecciona de poli(alcohol vinílico), poli(vinilpirrolidona), poli(etilenimina), poli(ácido acrílico), hidratos de carbono o citratos de metales alcalinos.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el precursor de metal se selecciona de sal metálica de platino, paladio, rodio, oro y plata o mezclas de las mismas.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material de soporte se selecciona de óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de magnesio solo o como mezclas y/o disoluciones sólidas de estos materiales de soporte.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa (5) la fase sólida y líquida de la mezcla (M3) se separan mediante filtración o evaporación del disolvente.

Figura 1


50 nm

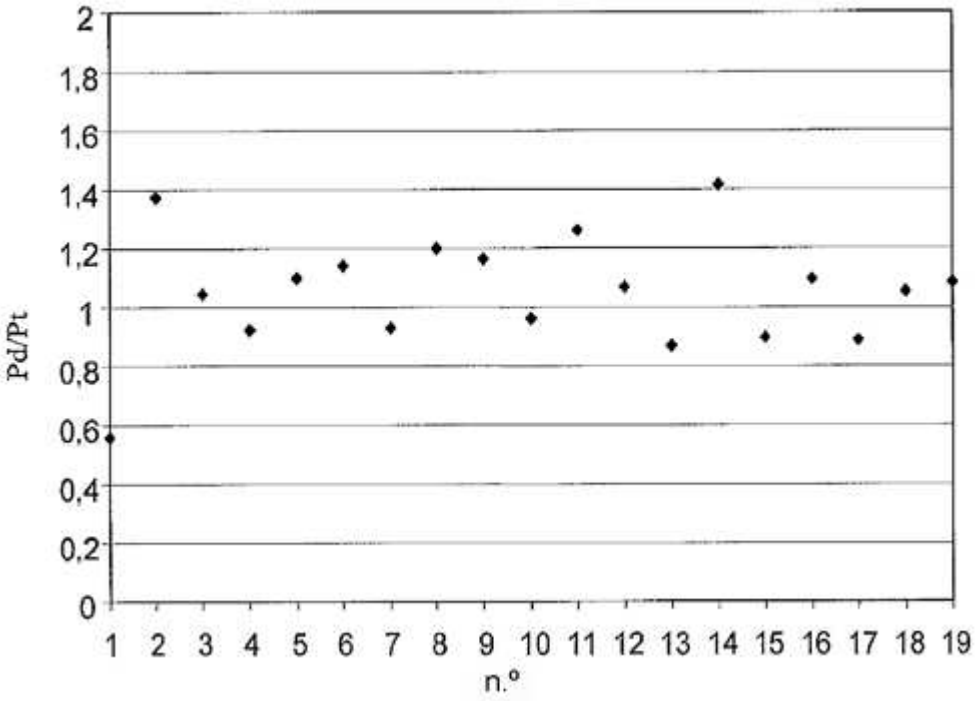

Pd/Pt
2
1,8
1,6
1,4
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19
n.º

Figura 2

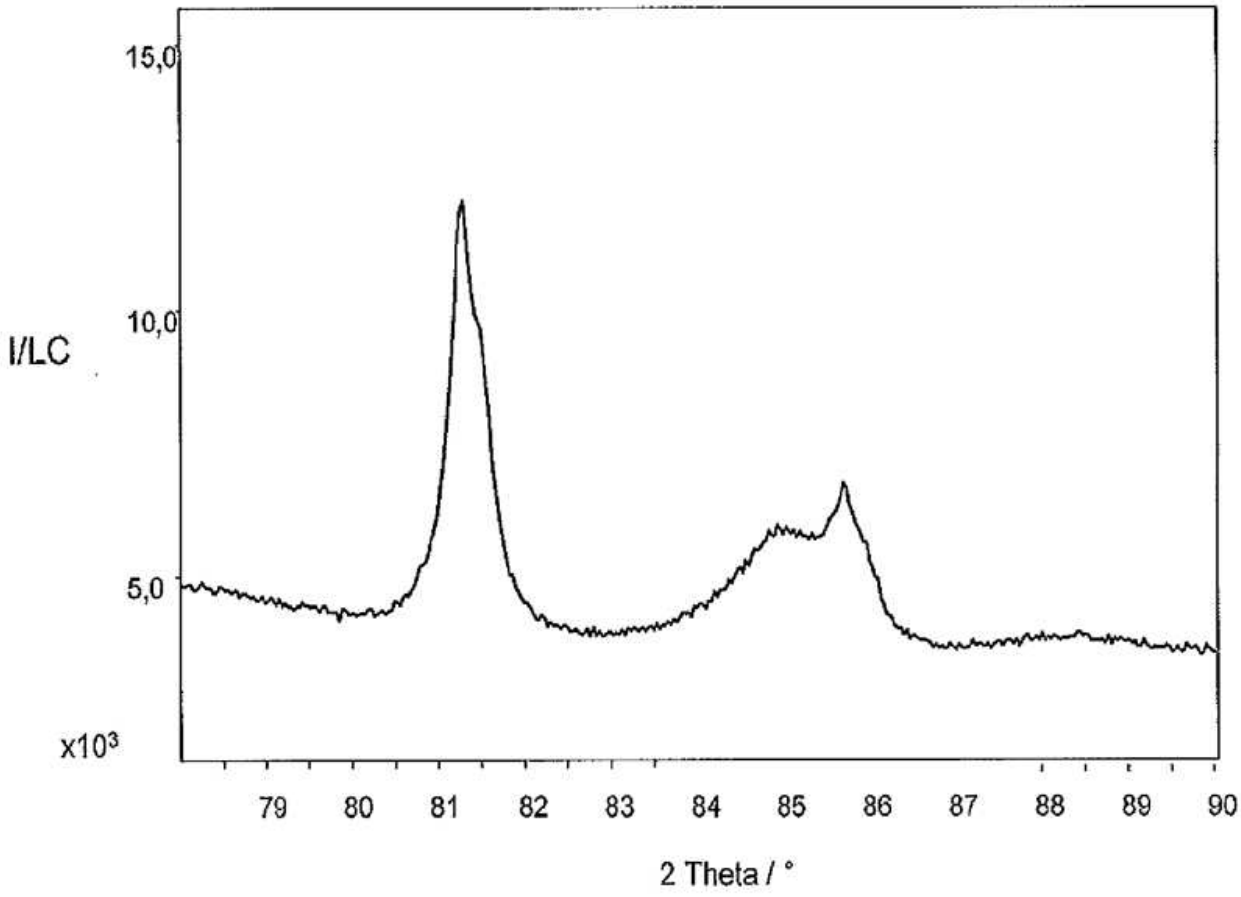


Figura 3

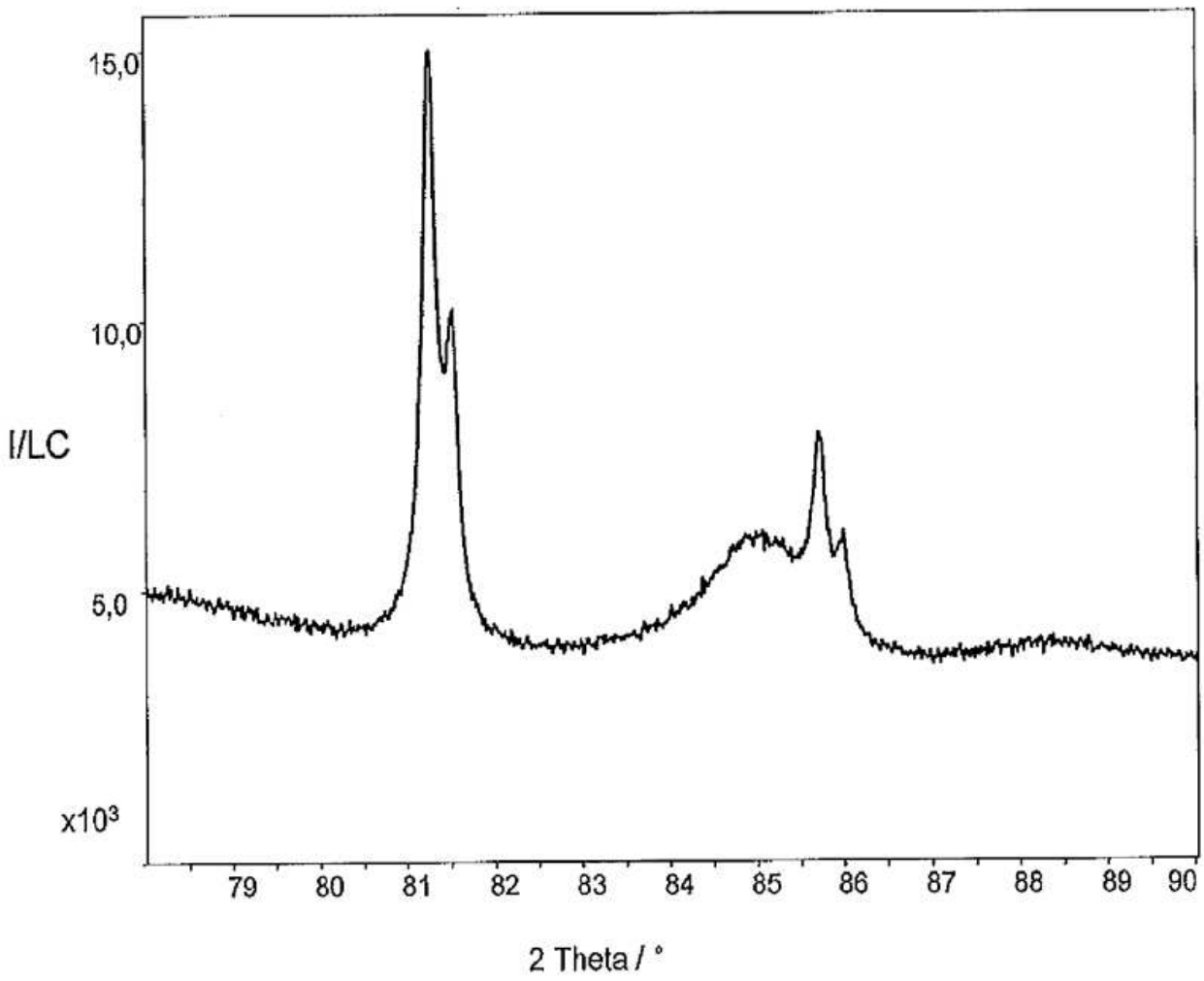


Figura 4

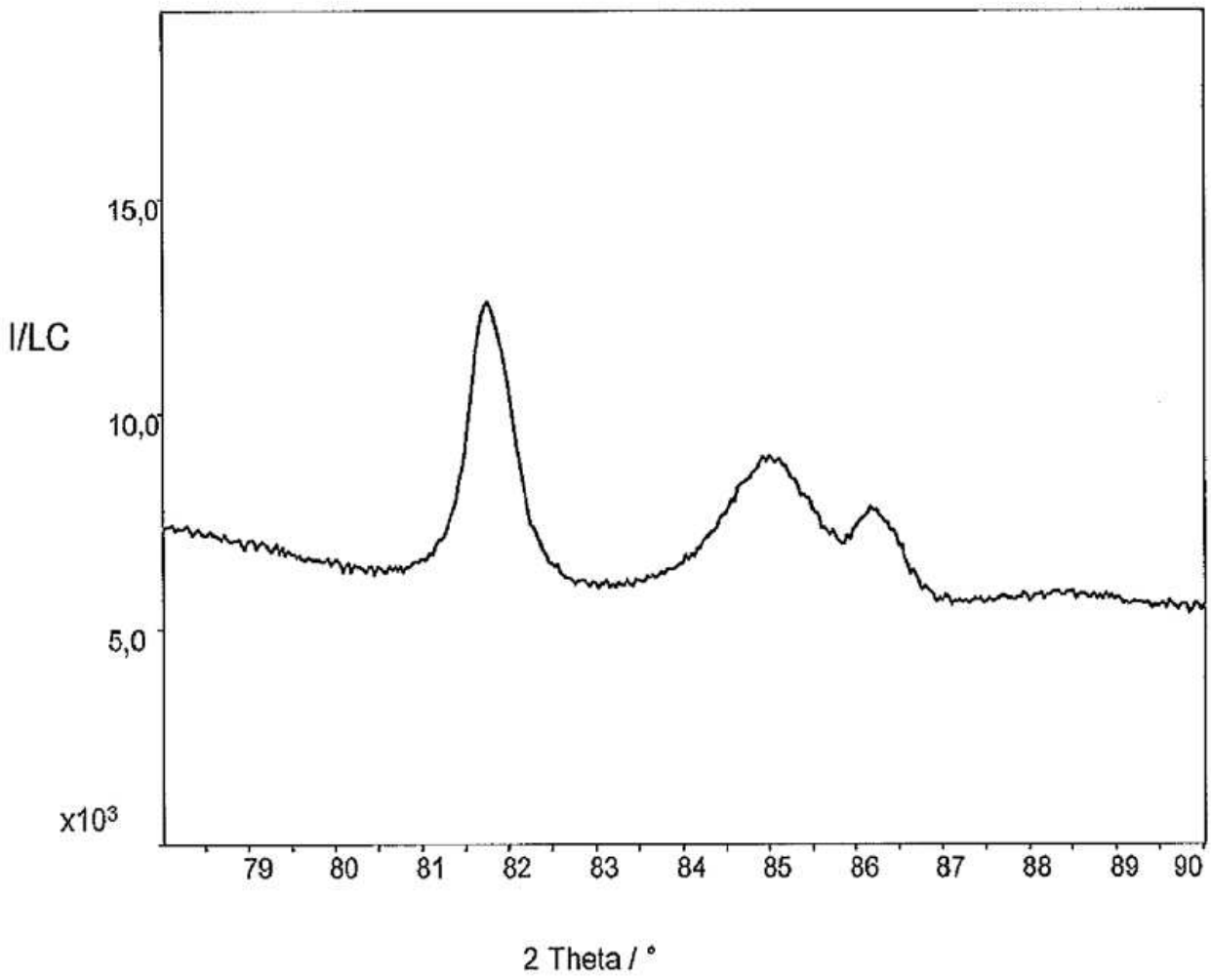


Figura 5

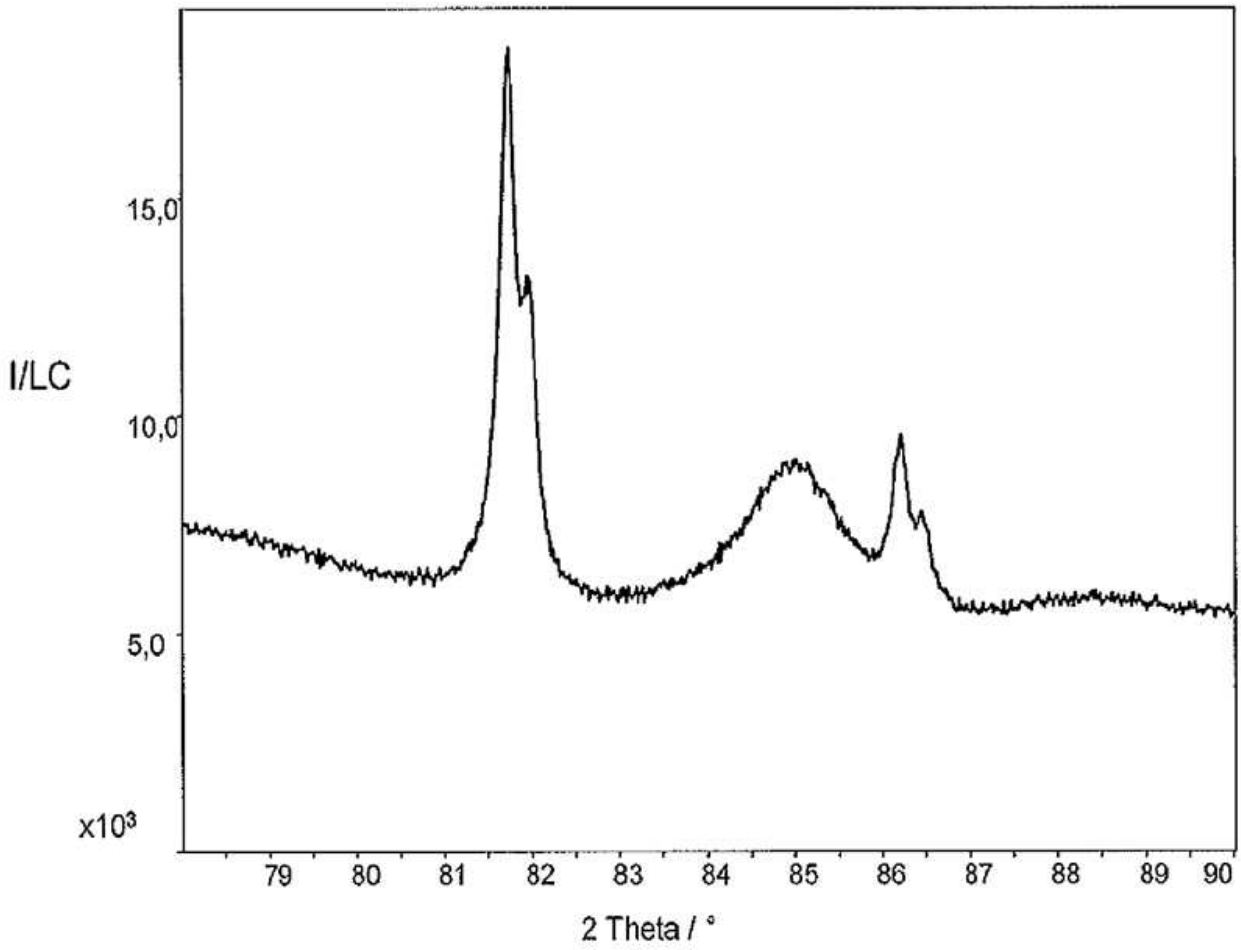
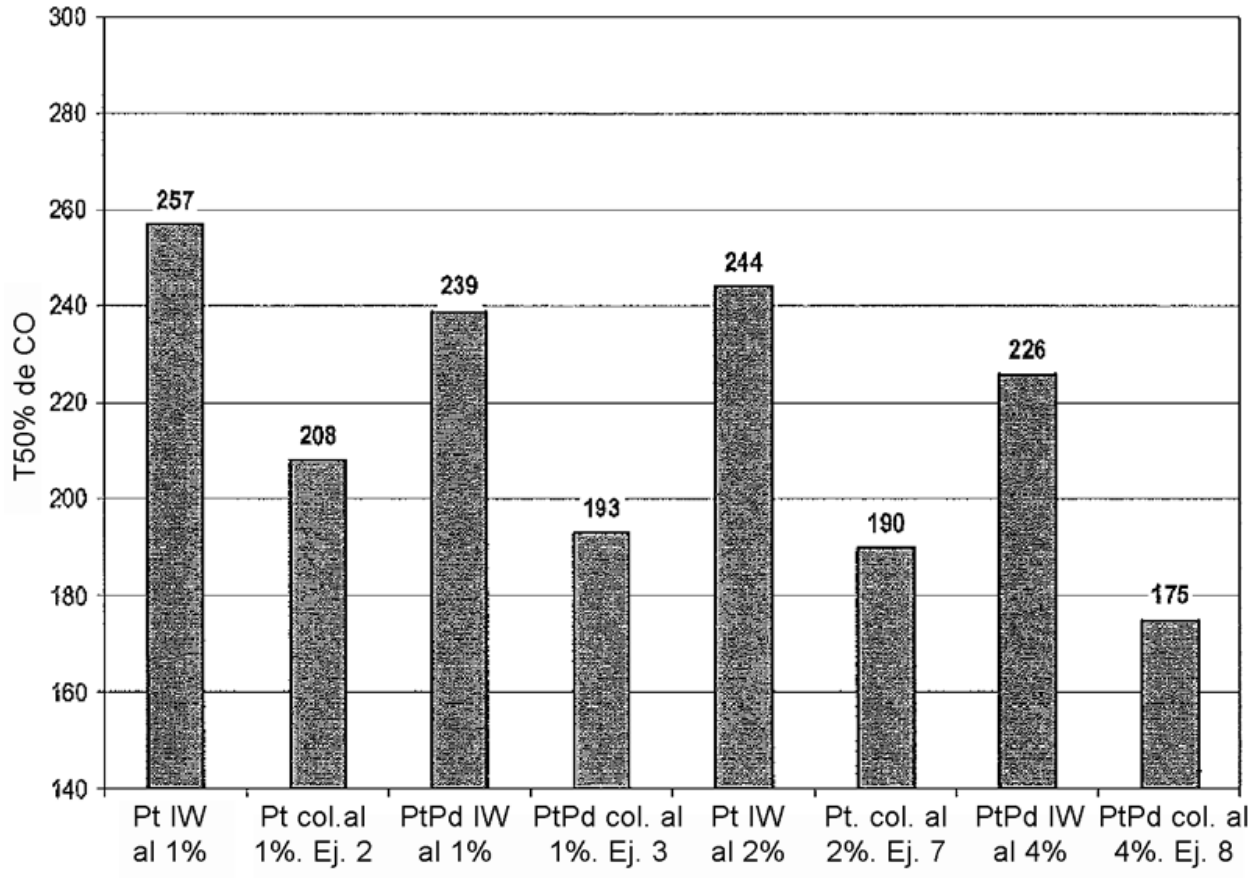


Figura 6


T50% de CO
300
280
260
240
220
200
180
160
140
257
208
239
193
244
190
226
175
Pt IW al 1%
Pt col.al 1%. Ej. 2
PtPd IW al 1%
PtPd col. al 1%. Ej. 3
Pt IW al 2%
Pt. col. al 2%. Ej. 7
PtPd IW al 4%
PtPd col. al 4%. Ej. 8