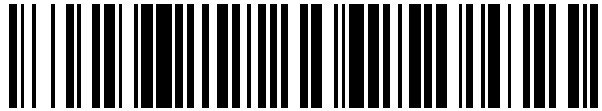


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 524**

51 Int. Cl.:

<b>F01N 3/10</b>	(2006.01)
<b>F01N 3/20</b>	(2006.01)
<b>F01N 3/035</b>	(2006.01)
<b>F01N 13/00</b>	(2010.01)
<b>B01J 23/30</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/42</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/94</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/04</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2016 PCT/EP2016/065951**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17005778**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2016 E 16734704 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 3320193**

54 Título: **Sistema para la eliminación del material particulado y los compuestos nocivos del gas de escape procedente del motor**

30 Prioridad:  
**09.07.2015 DK 201500403**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.11.2019**

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

72 Inventor/es:  
**JOHANSEN, KELD y  
JANSSENS, TON V.W.**

74 Agente/Representante:  
**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 730 524 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**

5 Sistema para la eliminación del material particulado y los compuestos nocivos del gas de escape procedente del motor

La presente invención se refiere a un sistema para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles, el material particulado y los óxidos de nitrógeno (NOx) del gas de escape procedente de un motor de encendido por compresión.

10 El sistema de escape de los vehículos modernos con motores de combustión limpia está por lo general equipado con un catalizador de oxidación, un filtro de partículas y un catalizador para la reducción selectiva de NOx (SCR) en presencia de un agente reductor.

15 Los catalizadores de oxidación, activos en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles y catalizadores de monóxido de carbono y SCR, son conocidos en la técnica y se describen en numerosas publicaciones.

20 Los filtros de particulados (DPF) utilizados generalmente en los sistemas de limpieza de gases de escape, son filtros de flujo de pared con diferentes canales de entrada y salida. Los canales de entrada se cierran en el lado de salida y los canales de salida se cierran en el lado de entrada, de forma que el gas que fluye hacia el filtro pasa obligatoriamente a través de las paredes porosas que definen los canales, filtrando así el material particulado del gas.

25 Para cumplir las futuras normas de emisiones aplicables a automóviles y camiones diésel será necesario utilizar tanto la tecnología de diesel particulate filter (filtro de partículas diésel - DPF) como el catalizador de reducción de NOx. Debido a su potencial de optimización de combustible y su alta eficiencia de eliminación de NOx, la tecnología preferida en la actualidad para la reducción del nivel de NOx es la reducción catalítica selectiva, utilizando amoníaco como reductor (NH3-SCR).

30 El sistema SCR puede instalarse como una unidad independiente aguas arriba o aguas abajo en el DPF. También se ha sugerido en la técnica incluir en el filtro de partículas diésel un catalizador SCR para obtener sistemas de limpieza más compactos. El documento WO2012/166833A describe el mencionado sistema de catalizador SCR combinado recubierto sobre un filtro de partículas.

35 La utilización de catalizadores en sistemas SCR de amoníaco son bien conocidos en la técnica. De estos, los catalizadores basados en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y WO<sub>3</sub> utilizados en un portador TiO<sub>2</sub> proporcionan una solución fundamental para reducir con eficacia las emisiones de NOx de los vehículos diésel, lograda mediante la Selective Catalytic Reduction (Reducción catalítica selectiva - SCR) con amoníaco. En comparación con las estrategias alternativas para el control de emisiones de NOx, tales como los sistemas de exhaust gas recirculation (recirculación de gas de escape - EGR) y los catalizadores a base de zeolita, una gran ventaja de los catalizadores SCR basados en vanadio es su eficiencia en la reducción catalítica selectiva, su resistencia al azufre y su precio.

40 Cuando se utiliza un sistema de limpieza con filtro DPF, el material particulado atrapado en el filtro debe eliminarse con regularidad o de forma continuada para evitar la caída de presión sobre el filtro. Cuanto mayor es la caída de presión más alto es el consumo de combustible. Por lo tanto, el material particulado acumulado en las partes del filtro en el lado de entrada del filtro debe eliminarse mediante regeneración activa, en donde el material particulado se quema de forma catalítica al entrar en contacto con un catalizador de oxidación incluido en las partes del filtro en combinación con el oxígeno en los gases de escape a temperaturas altas o mediante regeneración pasiva no catalítica.

50 En la regeneración de hollín pasivo, el DPF se regenera a temperaturas inferiores a 550 °C sin que se genere NO<sub>2</sub> corriente arriba en el COD por la oxidación del NO. Debe evitarse la regeneración con oxígeno en el gas de escape para poder controlar la temperatura por debajo de 550 °C. Si el filtro no controlado se regenerase nuevamente con oxígeno, la temperatura podría subir por encima de los 550°.

55 A pesar de ser catalizadores SCR eficaces, los catalizadores basados en óxido de vanadio contienen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como componente esencial, y se trata de un componente tóxico. Los informes en la literatura sugieren que el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en grandes cantidades tiene una presión de vapor significativa a temperaturas relevantes para el funcionamiento del catalizador y, tanto los compuestos V como los W reaccionan con el agua para formar especies cuando se produce una mayor presión de vapor.

60 Las primeras cantidades medibles de vanadio se liberan a temperaturas superiores a los 600 °C, que es la temperatura operativa más alta que pueden admitir estos sistemas.

65 Por consiguiente, existe el riesgo de que los compuestos volátiles V y W se puedan vaporizar de los catalizadores SCR de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, especialmente cuando se integran en el DPF. La temperatura en el PDF con catalizador V-SCR tiene la probabilidad más alta de ser superior a 600 °C, pero en eventos severos la temperatura en el catalizador V-SCR también puede aumentar por encima de 600 °C y activar la evaporación de estos compuestos.

Además del riesgo de emisión de vanadio y compuestos de tungsteno en la atmósfera, también debe considerarse la posibilidad de que se produzca una síntesis de amoníaco de la reacción SCR. Para obtener una conversión máxima de NOx, por lo general se añade amoníaco al gas de escape en cantidades estequiométricas y se emite amoníaco sin reaccionar a la atmósfera.

La presente invención pretende resolver los problemas anteriores causados por la utilización de vanadio y óxidos de tungsteno como catalizadores de SCR efectivo de amoníaco y reductores de las cantidades estequiométricas de amoníaco excesivas en la reacción SCR combinando un adsorbente de vanadio y tungsteno con un catalizador de oxidación de amoníaco en un sistema de eliminación de material particulado y compuestos perjudiciales, incluidos los óxidos de nitrógeno procedentes de los gases de escape de un motor.

Por lo tanto, la presente invención se trata, en su aspecto más amplio, de un sistema para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles, el material particulado y los óxidos de nitrógeno del gas de escape procedente de un motor de encendido por compresión, que comprende

(a) una unidad de oxidación con un catalizador activo para la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles y el monóxido de carbono en dióxido de carbono y agua, y el óxido de nitrógeno en dióxido de nitrógeno;

(b) un medio para la introducción de una solución de urea en el gas de escape de la unidad (a);

(c) un filtro de material particulado de flujo de pared catalizado aguas abajo que consiste en una pluralidad de canales de flujo de entrada longitudinales y canales de flujo de salida separados por paredes de partición porosas permeables al gas, teniendo cada uno de los canales de flujo de entrada un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y cada canal de flujo de salida con un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida cerrado. El filtro de flujo de pared se cataliza mediante un catalizador activo de NH<sub>3</sub>-SCR que incluye óxidos de vanadio y tungsteno dispuestos dentro de las paredes de partición porosas permeables al gas o en los diferentes canales de entrada y/o salida del filtro de material particulado de flujo de pared;

(d) una unidad catalizadora de tres vías aguas abajo que tiene una actividad NH<sub>3</sub>-SCR, una actividad de oxidación del amoníaco y capacidad de adsorción para los compuestos volátiles de vanadio y tungsteno que se volatilizan del catalizador activo SCR del filtro de material particulado (c), el catalizador de tres vías incluyendo al menos uno de los óxidos de vanadio, tungsteno y titanio adicionados con al menos uno de un compuestos de superficie alta seleccionado de los óxidos de metal de superficie alta, zeolitas, sílice, alúmina de sílice sin zeolita y mezclas de los mismos.

Varios óxidos tienen la propiedad de adsorber compuestos evaporados de vanadio y tungsteno. Los óxidos de vanadio, tungsteno y titanio mezclados con al menos uno de ceria, alúmina, sílice, circonia, alúmina de sílice sin zeolita y zeolitas de alta superficie han demostrado ser de gran utilidad como adsorbentes de compuestos de V y W útiles y son al mismo tiempo activos en la reacción SCR. Estos adsorbentes se combinan preferiblemente con un ammonia slip catalyst (catalizador de síntesis de amoníaco - ASC).

Las formulaciones ASC típicas consisten en una función de oxidación de amoníaco basada en platino, opcionalmente combinada con paladio en un portador de alúmina o titania y un catalizador activo SCR. En las formulaciones preferidas para usar en la invención, el adsorbente V, W se aplica junto con un catalizador SCR como capa superior sobre una capa inferior con el catalizador de oxidación de amoníaco. Ambas capas pueden contener fases aglutinantes de cerámica de óxido tales como alúmina, titania o alúmina de sílice, que tienen capacidad adsorbente de V, W.

En una modalidad específica de la invención, el catalizador de tres vías comprende una capa inferior que comprende platino, alúmina y/o titania y, opcionalmente, paladio, recubierto sobre un sustrato o formando parcial o totalmente el sustrato, una capa superior que comprende óxidos de vanadio, tungsteno y titanio mezclados con al menos uno de ceria, alúmina, sílice, circonia, alúmina de sílice sin zeolita y zeolita de superficie alta.

Debido a que el catalizador de tres vías se instala en la posición más fría en el sistema de escape, cualquier compuesto V y W que se haya evaporado quedará atrapado en el catalizador de tres vías durante el tiempo de vida del sistema de escape de un vehículo.

La alta eficacia de adsorción de vanadio y tungsteno se logra mediante una capa superior relativamente gruesa en el catalizador de tres vías.

Por lo tanto, en las realizaciones preferidas, la capa superior tiene un grosor de capa de entre 40 µm y 250 µm.

En otra realización preferida, la capa inferior tiene un grosor de capa de entre 5 µm y 80 µm. Cuando la capa inferior forma parcial o totalmente el sustrato, el grosor de la capa es de hasta 450 µm.

Para asegurar la permeación de amoníaco suficiente desde la capa superior hasta la capa inferior, la capa superior debe ser relativamente porosa.

Así, en una realización preferida, la capa superior tiene una porosidad entre el 20 % y el 80 %.

Preferentemente, el catalizador de tres vías se instala sobre un sustrato con flujo a través de una configuración monolítica.

5 Cuando está dispuesto sobre un sustrato en forma de un flujo a través de una configuración monolítica, la cantidad de la capa superior en el catalizador de tres vías es de entre 50 y 500 g por litro del flujo.

10 La cantidad de la capa inferior en el catalizador de tres vías es, preferentemente, de 5 a 255 g por litro del flujo, y dependerá de si la capa inferior está recubierta sobre la superficie monolítica o de si forma parcialmente o totalmente el sustrato.

Se obtiene una alta actividad de oxidación de amoníaco del catalizador de tres vías cuando la capa inferior del catalizador de tres vías contiene de 0,0018 g a 0,35 g de platino y/o paladio por litro de flujo a través de la configuración monolítica.

15 La capa superior del catalizador de tres vías comprende, preferentemente, por litro del flujo a través de la configuración monolítica de 1,0 g a 20 g de pentóxido de vanadio, de 3 g a 40 g de óxido de tungsteno, de 40 g a 460 g de titania, y de 0 g a 86 g de sílice, de 0 g a 86 g de ceria, de 0 g a 86 g de alúmina, de 0 g a 86 g de alúmina de sílice sin zeolita y de 0 g a 86 g de zeolita.

20 De este modo se asegura que los compuestos volátiles de vanadio y tungsteno se adsorben prácticamente en la superficie de titania y sílice, y que las cantidades remanentes de NOx de las unidades corriente arriba se reducen selectivamente a nitrógeno y agua como resultado de la reacción SCR.

25 En las modalidades anteriores de la invención se prefiere que el catalizador de oxidación en la unidad (a) corriente arriba del DPF incluya platino y paladio sobre silicio-alúmina y/o alúmina y/o titania con una relación en peso de platino a paladio de 1:0 a 1:1.

El contenido de platino y/o paladio en el catalizador de oxidación es, preferentemente, 0,1 g y 2 g por litro de catalizador.

30 En otra realización, puede preferirse que el sistema incluya además una unidad de catalizador SCR adicional para disminuir las cantidades restantes de NOx en el gas de escape del filtro (c) por la reacción con amoníaco en contacto con el catalizador activo de SCR que comprende óxidos de vanadio, tungsteno y titanio, instalando el catalizador entre el filtro (c) y del catalizador de tres vías (d).

35 La Figura 1 muestra la conversión de NOx junto con las concentraciones de salida de NOx, N<sub>2</sub>O, y N<sub>2</sub>. El rendimiento bajo estas condiciones en NH<sub>3</sub>-SCR está documentado por una conversión de aproximadamente el 50 - 60 % en el intervalo de temperatura de interés (250 - 400 °C) con un bajo rendimiento de N<sub>2</sub>O y un alto rendimiento de N<sub>2</sub>. La Fig. 1 muestra la conversión de NOx para NH<sub>3</sub>-SCR y las concentraciones de salida de NOx, N<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub>O para un catalizador de tres vías monolítico basado en óxido Pt/v-W, utilizando una alimentación de NOx de 250 ppm, 300 ppm NH<sub>3</sub>, 12 % O<sub>2</sub>, y 4 % de agua en nitrógeno a una velocidad espacial de 100000 h<sup>-1</sup>.

40 La Figura 2 muestra la conversión de amoníaco y selectividades a N<sub>2</sub>, NOx, N<sub>2</sub>O en la oxidación selectiva al amoníaco. En el intervalo de temperatura de interés (250 - 400 °C), el amoníaco se convierte casi completamente y el producto de reacción consiste principalmente en nitrógeno. La Fig. 2 muestra la conversión de NH<sub>3</sub> para la oxidación selectiva de amoníaco y las selectividades a NOx, N<sub>2</sub>, y N<sub>2</sub>O para un catalizador de tres vías monolítico basado en óxido Pt/v-W, utilizando una alimentación de 200 ppm NH<sub>3</sub>, 12 % O<sub>2</sub>, y 4 % de agua en nitrógeno a una velocidad espacial de 100000 h<sup>-1</sup>.

### 50 Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra el rendimiento en NH<sub>3</sub>-SCR de un catalizador de tres vías. El catalizador consiste en Pt impregnado en una configuración monolítica basada en un papel de fibra de vidrio reforzado con TiO<sub>2</sub>, por encima del cual se aplica una capa de recubrimiento fina que contiene vanadio y tungsteno, dióxido de titanio y sílice, con actividad NH<sub>3</sub>-SCR. El contenido de Pt en el catalizador fue 88 mg/l. El contenido de la capa activa de SCR fue de 197 g/l, del cual un 5 % era sílice. El catalizador se hidrolizó a 550 °C durante 1 hora antes de la prueba de rendimiento. El gas de alimentación del reactor consistió en 250 ppm NOx, del cual menos del 5 % estaba presente como NO<sub>2</sub>, 300 ppm NH<sub>3</sub>, 12 % O<sub>2</sub> y 4 % de agua en nitrógeno. El caudal se ajustó para alcanzar una velocidad espacial de 100000 h<sup>-1</sup>, en base al volumen de la configuración monolítica.

### 60 Ejemplo 2

Este ejemplo muestra el rendimiento del catalizador de tres vías, como se caracteriza en el ejemplo 1, para la oxidación selectiva de amoníaco para reducir la síntesis de amoníaco. El catalizador se hidrolizó durante 1 h a 550 °C. El gas de alimentación utilizado en esta medición fue 200 ppm NH<sub>3</sub>, 12 % O<sub>2</sub> y 4 % de agua en nitrógeno. El flujo se ajustó para alcanzar una velocidad espacial de 100000 h<sup>-1</sup> en base al volumen de la configuración monolítica.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles, el material particulado y los óxidos de nitrógeno del gas de escape procedente de un motor de encendido por compresión que comprende
  - (a) una unidad de oxidación con un catalizador activo para la oxidación de los compuestos orgánicos volátiles y el monóxido de carbono en dióxido de carbono y agua y el óxido de nitrógeno en dióxido de nitrógeno;
  - (b) un medio para la introducción de una solución de urea en el gas de escape de la unidad (a);
  - (c) un filtro de material particulado de flujo de pared catalizado aguas abajo que consiste en una pluralidad de canales de flujo de entrada longitudinales y canales de flujo de salida separados por paredes de partición porosas permeables al gas, teniendo cada uno de los canales de flujo de entrada un extremo de entrada abierto y un extremo de salida cerrado, y cada canal de flujo de salida tiene un extremo de entrada cerrado y un extremo de salida abierto, el filtro de flujo de pared se cataliza mediante un catalizador activo de NH<sub>3</sub>-SCR que comprende óxidos de vanadio y tungsteno dispuestos dentro de las paredes de partición porosas permeables al gas o en los diferentes canales de entrada y/o salida del filtro de material particulado de flujo de pared; y el sistema está caracterizado porque además comprende
  - (d) una unidad catalizadora de tres vías aguas abajo que tiene una actividad NH<sub>3</sub>-SCR, una actividad de oxidación del amoníaco y capacidad de adsorción para los compuestos volátiles de vanadio y tungsteno que se volatilizan del catalizador activo SCR del filtro de material particulado (c), el catalizador de tres vías incluyendo al menos uno de los óxidos de vanadio, tungsteno y titanio adicionados con al menos uno de un compuestos de superficie alta seleccionado de los óxidos de metal de superficie alta, zeolitas, sílice, alúmina de sílice sin zeolita, y mezclas de los mismos.
2. El sistema de la reivindicación 1 comprende, además, un catalizador activo SCR que comprende óxidos de vanadio, tungsteno y titanio, el catalizador se instala entre el filtro de partículas (c) y la unidad de catalizador de tres vías (d).
3. El sistema según la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador de tres vías comprende una capa inferior que comprende platino, alúmina y/o titania y opcionalmente recubierto de paladio sobre un sustrato y una capa superior que comprende óxidos de vanadio, tungsteno y titanio mezclados con al menos una ceria, alúmina, sílice, circonia, alúmina de sílice sin zeolita y zeolita de superficie alta.
4. El sistema según la reivindicación 3, en donde la capa superior tiene un grosor de capa de entre 40 µm y 250 µm.
5. El sistema según la reivindicación 3 o 4, en donde la capa inferior tiene un grosor de capa de entre 5 µm y 450 µm.
6. El sistema de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde la capa superior tiene una porosidad de entre el 20 % y el 80 %.
7. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el catalizador de tres vías se recubre sobre un sustrato con un flujo mediante una configuración monolítica.
8. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el catalizador activo SCR en el filtro (c) comprende además titanio.
9. El sistema según la reivindicación 7 u 8, en donde la cantidad de la capa superior en el catalizador de tres vías es de 50 a 500 g por litro de sustrato.
10. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en donde la cantidad de la capa inferior en el catalizador de tres vías es de 5 a 255 g por litro de sustrato.
11. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en donde la capa inferior del catalizador de tres vías contiene de 0,0018 g a 0,35 g de platino y/o paladio por litro de sustrato.
12. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, en donde la capa superior del catalizador de tres vías comprende, por litro de flujo a través de la configuración monolítica de 1,0 g a 20 g de pentóxido de vanadio, de 3 g a 40 g de óxido de tungsteno, de 40 g a 460 g de titania, y de 0 g a 86 g de sílice, de 0 g a 86 g de ceria, de 0 g a 86 g de alúmina, de 0 g a 86 g de alúmina de sílice sin zeolita y de 0 g a 86 g de zeolita.

13. El sistema según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el catalizador de oxidación en la unidad de oxidación (a) comprende platino y/o paladio sobre alúmina y/o alúmina y/o titania con una relación en peso de platino a paladio de 1:0 a 1:1.
- 5 14. El sistema según la reivindicación 13, en donde el contenido de platino y/o paladio es entre 0,1 g y 2 g por litro de catalizador.

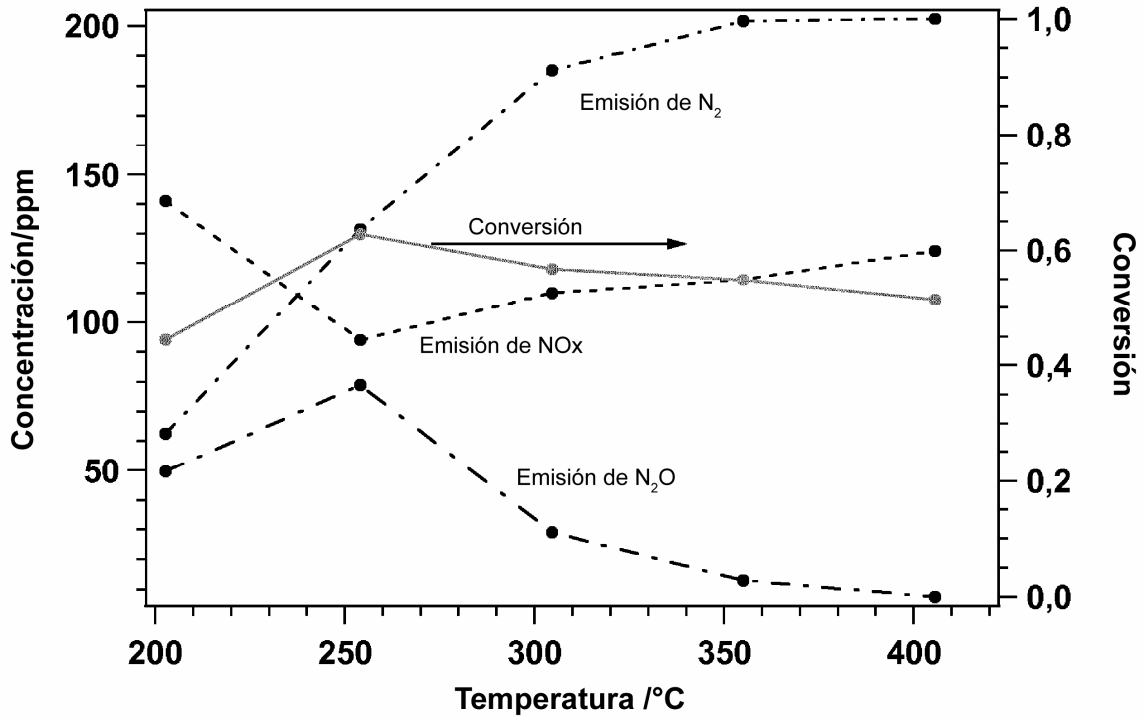


Fig. 1

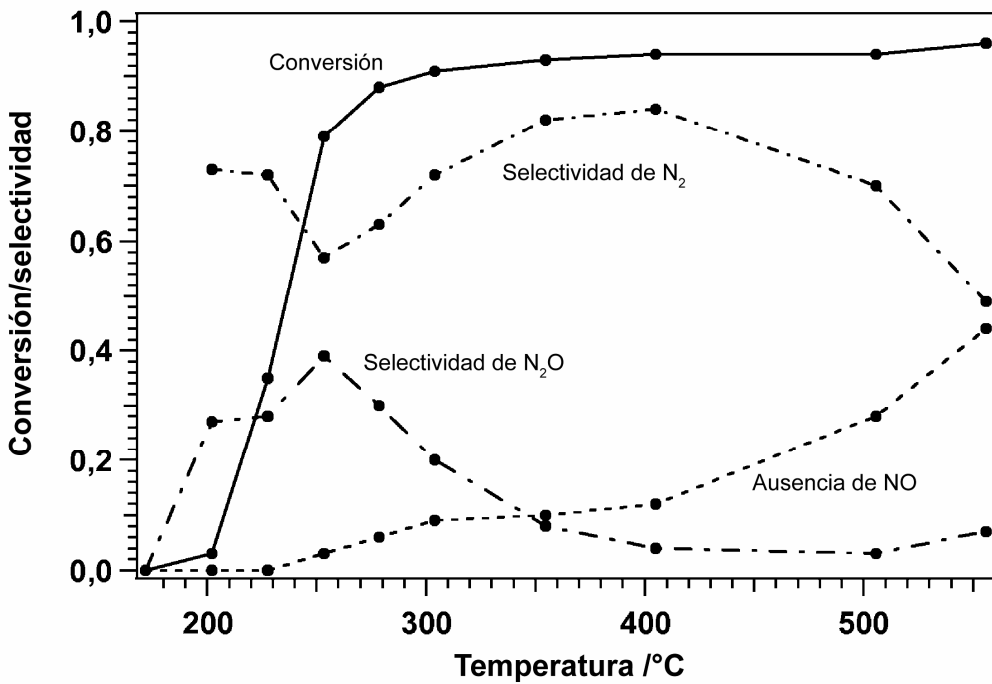


Fig. 2