(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 384 033**

(51) Int. CI.:
B01D 53/92 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06829398 .4**
(96) Fecha de presentación: **07.12.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1979075**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2008**

(54) Título: **Unidad de adsorción para hidrocarburos volátiles que contiene un material adsorbente compuesto principalmente de un tamiz molecular con contenido de hierro**

(30) Prioridad:
22.12.2005 DE 102005061713

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.06.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.06.2012

(73) Titular/es:
SÜD-CHEMIE AG
LENBACHPLATZ 6
80333 MÜNCHEN, DE

(72) Inventor/es:
TISSLER, Arno;
ALTHOFF, Roderick y
KURTH, Volker

(74) Agente/Representante:
Canela Giménez, María Teresa

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).

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a una unidad de adsorción para hidrocarburos volátiles que contiene un material adsorbente compuesto principalmente de un tamiz molecular con contenido de hierro.

Las emisiones de hidrocarburos durante el arranque en frío son actualmente responsables de aprox. el 80% de los hidrocarburos que emiten los motores de combustión interna. Ya se han propuesto numerosos procedimientos para reducir estas emisiones. Estos procedimientos comprenden la utilización de materiales para adsorber los hidrocarburos cuando los catalizadores de los que disponen los vehículos están fríos e inactivos y volver a liberar después estos hidrocarburos a mayores temperaturas cuando el catalizador alcanza una temperatura de funcionamiento suficiente para poder convertir los hidrocarburos en productos no contaminantes. Los materiales adsorbentes que hasta ahora han resultado más prometedores son los tamices moleculares y, en particular, las zeolitas.

Se sabe que las zeolitas se pueden utilizar para reducir las emisiones de hidrocarburos durante el arranque en frío, por ejemplo, mediante los mecanismos que se describen en el documento US 2004/0094035A1.

Los tamices moleculares y, en particular, los materiales de zeolita son materiales de óxido cristalino e inorgánico compuestos habitualmente de silicio y aluminio en relaciones atómicas de entre 1:1 y 500:1. Estos materiales constituyen excelentes adsorbentes para la limpieza de gases de escape, pues son habitualmente estables en las condiciones térmicas que predominan en estas aplicaciones. Por ello, se ha examinado ya un gran número de distintos tipos de zeolitas para este tipo de aplicaciones, sobre todo en cuanto a la estabilidad al agua, ya que las zeolitas también son muy buenos adsorbentes del agua en función de la relación de Si/Al.

Para aumentar la temperatura de desorción de los hidrocarburos adsorbidos, Higashiyama et al. (SAE Papers 2003-01-0815, páginas 45 - 51) proponen impregnar una zeolita con una solución de plata y emplearla después como material adsorbente en una trampa de arranque en frío para un catalizador de 3 vías. En este estudio se probaron once metales como promotores para las zeolitas y se constató que, a excepción de la plata, todos los demás metales examinados como, por ejemplo, cerio, paladio, platino y rodio, obtuvieron peores resultados, es decir, temperaturas más bajas respecto a la temperatura de desorción de los hidrocarburos.

Sólo en las zeolitas dotadas de plata se constató que la temperatura se sitúa en un margen apenas superior a 250°C. Aunque la adsorción depende generalmente del tipo de hidrocarburo que se vaya a adsorber, sólo las zeolitas dotadas de plata presentaron unas elevadas temperaturas de desorción adecuadas para todos los hidrocarburos considerados (tanto aromáticos como no aromáticos).

Además, se constató que el tipo de zeolita influye en la temperatura de desorción. En el documento US 2004/0226440A1 se describe un gran número de zeolitas para unidades de adsorción de hidrocarburos, sometiéndose la zeolita antes de su uso a un tratamiento de vapor a una temperatura de 350-900°C destinado especialmente a mejorar la resistencia al vapor de agua. En "Reaction Kinetics Analysis Letters, Vol. 51, Nº 2473-9 (1993)", otremba y Zaydel describen en detalle la desorción de hidrocarburos aromáticos a partir de zeolitas de tipo ZSM5 y determinan que la adsorción de hidrocarburos aromáticos se produce sobre todo en los puntos ácidos de Brönstedt.

El documento EP 1297885 A describe un catalizador de oxidación que comprende una zeolita cargada con Fe y Ag.

El documento JP 2000167390A se refiere a un adsorbente para los hidrocarburos en los gases de escape de vehículos.

El documento WO 01/43854A explica una composición destinada a reducir los compuestos orgánicos volátiles consistente en un adsorbente que puede ser una zeolita con contenido de Ag.

El documento EP 0955080 A1 se refiere a catalizadores zeolíticos que contienen al menos un componente metálico catalíticamente activo.

El documento EP 1147801 A1 explica un procedimiento y un catalizador para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno.

El problema subyacente en la invención consistía, por tanto, en poner a disposición una unidad de adsorción que contuviera materiales adsorbentes adecuados para la adsorción de hidrocarburos y que permitiera una desorción de los hidrocarburos adsorbidos a mayores temperaturas que las existentes en el estado actual de la técnica. En los hidrocarburos no aromáticos, en los que se utiliza a menudo n-decano como referencia, el término "mayor temperatura" designa una temperatura superior a mín. 200°C, preferentemente superior a 250°C; en los hidrocarburos aromáticos como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, etc., las temperaturas superan los 300°C y, preferentemente, los 350°C. De este modo, se puede evitar la problemática descrita anteriormente del arranque en frío en los motores de combustión interna en relación con la emisión de hidrocarburos contaminantes al medio ambiente.

Este problema se resuelve con la puesta a disposición de una unidad de adsorción para hidrocarburos volátiles destinada a controlar la emisión de los hidrocarburos volátiles según la reivindicación 1, que comprende un material adsorbente de hidrocarburos consistente en un tamiz molecular con contenido de hierro y comprende además plata

como metal en estado de oxidación +1. La descripción del principio básico de una unidad de adsorción se puede consultar, por ejemplo, en el documento US 2004/0094035 A1.

Sorprendentemente, se ha constatado que la dotación de hierro en tamices moleculares hace que la temperatura de desorción de los hidrocarburos adsorbidos, tanto de hidrocarburos aromáticos como no aromáticos, sea según el hidrocarburo aprox. 60-100°C mayor que la de los mejores catalizadores conocidos en el estado actual de la técnica y que, por ejemplo, están compuestos de zeolitas dotadas de plata. Esto también ocurre cuando las zeolitas dotadas de plata conocidas en el estado actual de la técnica se promueven además con hierro.

La unidad de adsorción según la invención ofrece, por tanto, una gran eficacia y una menor emisión de hidrocarburos al medio ambiente, pues a la mayor temperatura de desorción a la que se desorben los hidrocarburos en dicha unidad de adsorción se produce una conversión mucho más completa de los hidrocarburos desorbidos en el catalizador propiamente dicho, que generalmente contiene metales nobles.

Resulta especialmente preferente que el tamiz molecular sea un tamiz con base de dióxido de silicio/dióxido de aluminio/hierro, siendo la relación de SiO_2/Al_2O_3 de entre 10:1 y 100:1. Este margen de valores de la relación de SiO_2/Al_2O_3 garantiza que la fuerza de los ácidos de Brönstedt y el número de centros ácidos de Brönstedt en el tamiz molecular sean suficientes para hacer posible una adsorción eficaz de los hidrocarburos (tanto aromáticos como no aromáticos).

Resulta especialmente preferente que el tamiz molecular sea una zeolita escogida entre zeolitas de tipo ZSM-5 (MFI), zeolita Y (FAU), zeolita BETA (BEA), chabasita (CHA), mordenita (MOR) y erionita (ERI), ZSM-11 (MEL), ZSM-12 (MTW), ZSM-23 (MTT). Resultan especialmente preferentes las zeolitas de tipo ZSM-5 o zeolitas BETA, que presentan aberturas con anillos formados por 8, 10 ó 12 tetraedros. Las zeolitas con alto contenido de silicio que son hidrófobas, es decir, organófilas y resultan adecuadas para la finalidad según la invención presentan una relación de Si/Al de >5. Las zeolitas de tipo ZSM-5 con un contenido especialmente alto de dióxido de silicio también se denominan silicalitas (documento US 4,297,328) y se pueden utilizar igualmente en el marco de la presente invención.

Sorprendentemente se ha constatado que, añadiendo plata como otro metal en estado de oxidación +1, se incrementa la temperatura de desorción para hidrocarburos aromáticos y no aromáticos en aprox. 50°C.

En formas de ejecución especialmente preferentes, el contenido de hierro es de entre un 0,1 y 10% en peso respecto al peso total del material adsorbente. En una forma de ejecución especialmente preferente, asciende a un 1-3% en peso. El hierro se carga mediante un intercambio iónico en estado sólido tal y como se describe, por ejemplo, en el documento US 6,887,815B2 o en el documento EP 0955080B1.

La cantidad de metal en estado de oxidación +1, es decir, de la plata, es de entre un 0,1 y 2% en peso, preferentemente de entre un 0,1 y 1,5% en peso respecto al peso total de la zeolita. La combinación de la cantidad de hierro según la invención y la cantidad de metal en estado de oxidación +1 según la invención hace que, en las formas de ejecución muy preferentes de la invención, las temperaturas de desorción para hidrocarburos adsorbidos sean en parte hasta 60-100°C mayores que en las trampas de arranque en frío o los materiales adsorbentes para hidrocarburos del estado actual de la técnica. El valor inferior del incremento del margen de temperatura de desorción indicado anteriormente se refiere preferentemente a hidrocarburos no aromáticos, es decir, alifáticos, y el valor superior a hidrocarburos olefínicos y aromáticos.

En otro aspecto, la presente invención pone a disposición un procedimiento destinado a fabricar una zeolita para su utilización en una unidad de adsorción según la invención,

a) fabricándose una mezcla seca formada por sales de amonio o compuestos con N, zeolitas NH_3/NH_4 y un compuesto de hierro, así como un compuesto de plata como metal monovalente,

b) mezclándose de forma intensiva los componentes anteriores en un molino,

c) temperándose a una temperatura mínima de 300°C y

d) enfriándose finalmente a temperatura ambiente.

El intercambio iónico en estado sólido según la invención permite el posicionamiento exacto de los iones de hierro o los iones del metal monovalente en los puntos ácidos de Brönstedt interiores de rejilla de la zeolita, mientras que la deposición de hierro en fase acuosa provoca especialmente el relleno de hidróxido de hierro coloidal, que se sedimenta principalmente en la superficie exterior del tamiz molecular y, por tanto, no resulta útil para la finalidad de la presente invención, ya que la adsorción de los hidrocarburos tiene lugar en el interior de la zeolita en los centros ácidos de Brönstedt.

Resulta preferente que el material de zeolita sea de tipo ZSM-5 (MFI) o BETA (BEA), que también se pueden utilizar especialmente en la respectiva forma de amonio. Para la reacción del intercambio de iones de hierro resulta especialmente preferente la forma de amonio. Mediante la utilización de una atmósfera con nitrógeno durante la temperación se influye positivamente en la reacción del intercambio iónico en estado sólido y su rendimiento. También

resulta preferente que la atmósfera con nitrógeno contenga también amonio o amina, pues esto aumenta el rendimiento de dicha reacción. En otras formas de ejecución preferentes dicha reacción también puede tener lugar bajo sobrepresión.

La invención se explica también mediante la siguiente figura.

Figura 1: muestra un diagrama en el que se registran las temperaturas de desorción (medidas como fuerza de ácido en µmol como función de temperatura) de los hidrocarburos de una zeolita dotada de hierro (Fe-BEA25) con adición de plata y las de una zeolita no dotada (H-BEA25).

Las mediciones se han realizado mediante desorción de amonio a temperatura programada (TPD). Los valores obtenidos se corresponden con los valores de la temperatura de desorción de hidrocarburos. Cada curva presenta habitualmente 2 señales (valores máximos), de las cuales la integral sobre la primera señal (valor máximo) es la medida del número de centros ácidos débiles (de Lewis) en la zeolita que liberan los hidrocarburos adsorbidos a temperaturas relativamente bajas. La segunda señal (valor máximo) es la medida del número y la temperatura de desorción de los centros ácidos de Brönstedt desde los que se desorben los hidrocarburos a las altas temperaturas deseadas.

La curva 1 muestra la evolución de la desorción de zeolita H-BEA25 recién calcinada. La desorción de hidrocarburos se produce en un margen de temperatura de aprox. 290-310°C. Tras un envejecimiento artificial (800°C durante 24 h), equivalente a las condiciones reales de una unidad de adsorción, por ejemplo, en el catalizador de 3 vías de un vehículo, se puede ver en la curva 4 que no se produce casi ninguna adsorción y, por tanto, tampoco ninguna desorción: el primer valor máximo es inferior en la medida del factor 3 al primer valor máximo de la curva 1 y el segundo valor máximo ha desaparecido casi por completo en la curva 4.

Aunque la zeolita con contenido de hierro (5,5% en peso de Fe_2O_3 respecto a toda la zeolita) y adición de plata (1,5% en peso) Fe-BEA25 presenta en estado recién calcinado (curva 2) un menor número de centros ácidos débiles de Lewis en comparación con la H-BEA 25 recién calcinada, los hidrocarburos adsorbidos en los centros ácidos fuertes de Brönstedt no desorben hasta un margen de aprox. 350-410°C. A diferencia de las zeolitas H-BEA25 envejecidas (curva 4), el envejecimiento de las zeolitas Fe-BEA25 (curva 3) tampoco supone ninguna reducción significativa de la capacidad de adsorción ni del margen de temperatura de desorción. De este modo, la utilización de una zeolita con contenido de hierro en una unidad de adsorción permite tanto un desplazamiento de la desorción de los hidrocarburos a mayores temperaturas como una mayor estabilidad a largo plazo en comparación con las zeolitas no dotadas de hierro.

REIVINDICACIONES

1. Unidad de adsorción para hidrocarburos volátiles destinada a controlar la emisión de los hidrocarburos volátiles que comprende un material adsorbente de hidrocarburos, siendo dicho material adsorbente un tamiz molecular con contenido de hierro y comprendiendo un metal en estado de oxidación +1, **caracterizada por que** el hierro se carga mediante un intercambio iónico en estado sólido, el contenido de hierro es de entre un 0,1 y 10% en peso respecto al peso total del material adsorbente, y el porcentaje de metal en estado de oxidación +1 en el tamiz molecular asciende a un 0,01-2% en peso respecto al peso total del tamiz molecular, siendo el metal en estado de oxidación +1 plata.

2. Unidad de adsorción según la reivindicación 1, siendo el tamiz molecular un tamiz con base de dióxido de silicio/dióxido de aluminio/hierro que presenta una relación de SiO_2/Al_2O_3 de entre 10:1 y 100:1.

3. Unidad de adsorción según la reivindicación 2, **caracterizada por que** el tamiz molecular es una zeolita escogida entre zeolitas de tipo ZSM-5 (MFI), zeolita Y (FAU), zeolita BETA (BEA), chabasita (CHA), mordenita (MOR), erionita (ERI), ZSM-11 (MEL), ZSM-12 (MTW), ZSM-23 (MTT).

4. Unidad de adsorción según la reivindicación 3, siendo la zeolita una zeolita de tipo ZSM-5 (MFI) o una zeolita BETA (BEA).

5. Unidad de adsorción según las reivindicaciones 3 ó 4, presentando las zeolitas aberturas con anillos formados por 8, 10 ó 12 tetraedros.

6. Unidad de adsorción según una de las reivindicaciones anteriores, siendo el contenido de hierro de entre un 1 y 3% en peso respecto al peso total del material adsorbente.

7. Procedimiento de fabricación de una zeolita para su utilización en una unidad de adsorción según una de las reivindicaciones anteriores,

a) fabricándose una mezcla seca formada por sales de amonio o compuestos con N, zeolitas NH_3/NH_4 y un compuesto de hierro, así como un compuesto de plata como metal monovalente,

b) mezclándose a fondo los componentes anteriores en un molino,

c) temperándose a una temperatura mínima de 300°C y

d) enfriándose finalmente a temperatura ambiente.

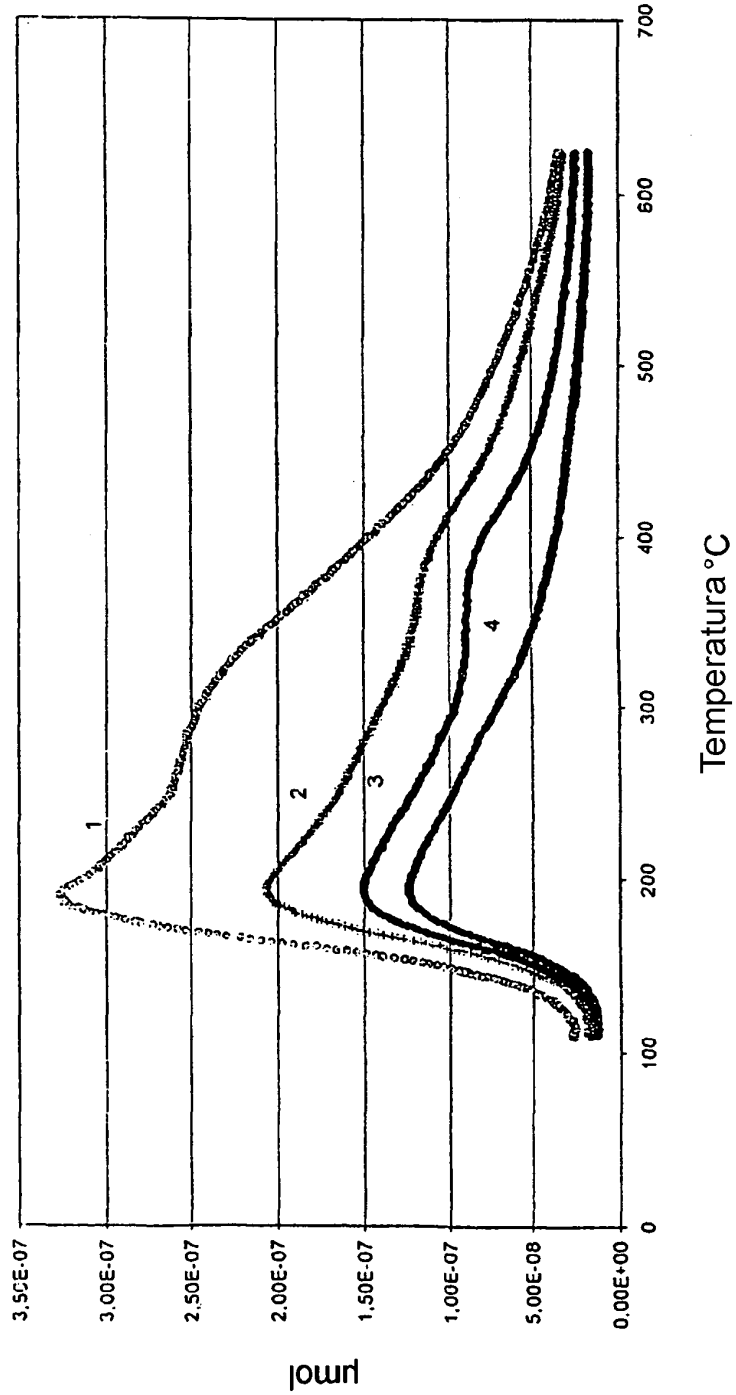
8. Procedimiento según la reivindicación 7, utilizándose como material de zeolita una zeolita de tipo ZSM-5, tipo MFI o tipo BETA en la respectiva forma de amonio.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, exponiéndose la mezcla a una atmósfera con nitrógeno durante la temperación.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, conteniendo también amoniaco o amina la atmósfera con nitrógeno.

11. Zeolita modificada que se obtiene mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 7-10.

FIGURA 1


3,50E-07
3,00E-07
2,50E-07
2,00E-07
1,50E-07
1,00E-07
5,00E-08
0,00E+00
µmol
0
100
200
300
400
500
600
700
Temperatura °C
1
2
3
4