

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 963**

51 Int. Cl.:

B01D 53/94 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2009 E 09763864 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2373405**

54 Título: **Método y catalizador para la eliminación de óxidos de nitrógeno en un gas de humos**

30 Prioridad:

**08.12.2008 DK 200801734
20.03.2009 DK 200900391**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.04.2013

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Nymøllevej 55
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

THØGERSEN, JOAKIM, REIMER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 399 963 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 catalizador para la eliminación de óxidos de nitrógeno en un gas de humos

El invento se refiere a la eliminación de óxidos de nitrógeno, NO_x, a partir de gases de escape y gases de humos procedentes de motores de combustión y de turbinas de gas.

- 5 El invento se dirige específicamente a un proceso catalítico para la eliminación de NO_x, con un catalizador que comprende una zeolita sobre un sustrato monolítico.

Se conocen en la especialidad unos métodos para la eliminación de óxidos de nitrógeno a partir de gases de escape de motores de combustión.

- 10 El documento de solicitud de patente japonesa JP 2000/246111 describe un catalizador de zeolita sobre un sustrato poroso. El sustrato se prepara formando un gel de alúmina y sílice sobre un soporte de óxido. El gel es luego secado y cocido y la zeolita puede entonces ser aplicada sin exfoliarse.

- 15 El documento de patente de los EE.UU. n° 7.431.904 B2 describe un procedimiento para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno en un gas de humos por reducción con amoníaco. El catalizador está soportado por una estructura monolítica que comprende óxido de titanio en la forma de anatasa y tierra de diatomeas. El catalizador comprende una capa de óxidos o sulfatos de V, W, Mn, Nb, Mo, Ni, Fe ó Cu, o de Pt ó Pd. Estos compuestos son caros y se espera que el catalizador funcione a unas temperaturas por debajo de 500°C, pero ninguno de los componentes es ideal para un funcionamiento a alta temperatura debido a la actividad de oxidación del amoníaco.

- 20 Otro método para purificar un gas de escape por eliminación de NO_x ha sido descrito por el documento de patente europea EP 0 667 181 B1. Por este método, los óxidos de nitrógeno son reducidos catalíticamente por inyección de acetato de amonio. El catalizador es una zeolita (mordenita) producida sintéticamente, que contiene hierro. El catalizador puede comprender también Pt, Rh ó Pd para obtener que el CO sea oxidado. La zeolita puede ser aplicada sobre un soporte de catalizador monolítico, que es de carácter o bien cerámico o metálico o ha sido transformado en un cuerpo monolítico. Se ha mostrado que el catalizador posee una actividad mejorada solamente hasta llegar a 350°C, en comparación con unos catalizadores basados en vanadio/óxido de titanio.

- 25 En el documento de patente de los EE.UU. n° 4.961.917 se describe un catalizador que favorece la reducción de los NO_x por amoníaco en una corriente gaseosa. El catalizador es una zeolita que tiene una relación de sílice/alúmina de por lo menos 10 y una estructura de poros interconectada en las tres dimensiones, y que comprende un promotor de hierro o cobre. Sin embargo, no se hace mención de un soporte, una matriz o un sustrato, que se necesita para el uso en instalaciones de mayor tamaño.

- 30 Un catalizador para la limpieza de gases de escape se describe en el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2001/0048971 (= documento JP 11171668 A2), en donde se forma un catalizador de zeolita sobre un sustrato de mullita en la configuración de un cuerpo alveolar. La capa catalítica se forma durante un tratamiento térmico a partir del sustrato y a partir de una capa situada sobre él, tal como una solución acuosa de un álcali. El tratamiento térmico dura hasta 30 días, y la capa catalítica formada es típicamente de 300-350 µm.

- 35 También el documento JP 10156181 describe un catalizador para la purificación de gases de escape. Una delgada capa de Pt, Rh, Ir y/o Pd catalíticamente activo, soportada por un óxido es aplicada sobre un material cerámico poroso, típicamente de cordierita. El material cerámico puede ser reforzado por fibras inorgánicas, y todo el catalizador se encuentra preferiblemente en la forma de un cuerpo alveolar. Sin embargo, los metales del grupo del platino son caros.

- 40 El documento US-A-2005/042151 describe un método y un catalizador para la eliminación de óxidos de nitrógeno en un gas de humos de combustión por inyección de un agente reductor y por reducción de los óxidos de nitrógeno, en los que el catalizador es una capa catalítica basada en una zeolita sobre un sustrato monolítico ondulado, teniendo el sustrato una densidad comprendida entre 50 g/l y 300 g/l y una porosidad de la pared de por lo menos un 50 %.

- 45 Un objeto del invento es proporcionar un método y un catalizador para la eliminación de NO_x a partir de gases de escape a unas temperaturas situadas por encima de 400°C, y en los que el catalizador presente una resistencia mecánica y una actividad catalítica mejoradas durante un calentamiento o enfriamiento rápido.

- 50 Con arreglo al objeto anterior, el invento proporciona un método y un catalizador para la eliminación de óxidos de nitrógeno en un gas de humos procedente de un motor de combustión o de una turbina de gas por inyección de un agente reductor y por reducción de los óxidos de nitrógeno en la presencia de un catalizador. El catalizador es un catalizador basado en una zeolita sobre un sustrato monolítico ondulado, teniendo el sustrato una densidad de la pared de por lo menos 50 g/l pero de no más que 300 g/l y una porosidad de por lo menos un 50 %. El sustrato monolítico es un papel de un vidrio que tiene un alto contenido de sílice o un papel de fibras de vidrio de la clase E. El papel tiene una capa de tierra de diatomeas o una capa de óxido de titanio, y el catalizador es una zeolita del tipo de Fe-β.

El catalizador tiene la ventaja de que la capa catalítica de zeolita no se exfolia desde el sustrato monolítico durante la puesta en marcha y la parada de un motor de combustión o de una turbina de gas. Simultáneamente, se ha mostrado que el catalizador posee una actividad catalítica mejorada.

5 El invento proporciona un método y un catalizador para obtener una alta conversión de los NO_x y una alta resistencia frente a los cambios frecuentes de temperatura entre frío y calor.

El material catalítico es aplicado sobre un sustrato monolítico, que tiene la forma de placas planas u onduladas. El sustrato está hecho de láminas de fibras de vidrio de la clase E o de láminas de un vidrio con un alto contenido de silicio y con una capa de TiO_2 o tierra de diatomeas.

10 El vidrio con un alto contenido de silicio contiene 94-95 % en peso de SiO_2 , 4-5 % en peso de Al_2O_3 y algo de Na_2O , estas fibras tienen una densidad de 2.000-2.200 g/l con un diámetro de las fibras de 8-10 μm . Un ejemplo es la fibra cortada SILEX comercialmente disponible.

El vidrio de la clase E contiene 52-56 % en peso de SiO_2 , 12-16 % en peso de Al_2O_3 , 5-10 % en peso de B_2O_3 , 0-1,5 % en peso de TiO_2 , 0-5 % en peso de MgO , 16-25 % en peso de CaO , 0-2 % en peso de $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y 0-0,8 % en peso de Fe_2O_3 .

15 El material del sustrato se escoge de una manera tal que la densidad del sustrato sea de por lo menos 50 g/l, pero no más alta que 300 g/l de material, y la porosidad de la pared del sustrato sea por lo menos de un 50 % en volumen del material.

La porosidad del sustrato monolítico se obtiene por medio de los poros, que tienen una profundidad comprendida entre 50 μm y 200 μm y un diámetro comprendido entre 1 μm y 30 μm .

20 El material catalítico es aplicado sobre el sustrato como una capa con un espesor de 10-150 μm . El catalizador es una zeolita del tipo de Fe- β .

25 El catalizador es aplicado sumergiendo el sustrato monolítico en una suspensión acuosa de finas partículas de zeolita, de un agente aglutinante y de un agente antiespumante. El tamaño de las partículas no es mayor que 50 μm . El agente aglutinante es preferiblemente un agente aglutinante de sol de sílice, y el agente antiespumante es un agente antiespumante de silicona.

El sustrato revestido es secado y subsiguientemente calcinado a 400-650°C, de manera preferible a 540-560°C, de manera sumamente preferible a 550°C.

Un elemento de catalizador comprende unas capas de placas onduladas, que están separadas unas de otras por unas placas planas. Los elementos de catalizador pueden estar en la forma de cajas o cilindros.

30 Uno o más elementos se instalan en el conducto para gases de humos procedentes de un motor de combustión o de una turbina de gas. Un agente reductor es inyectado corriente arriba del catalizador, el agente puede ser amoníaco, una solución acuosa de amoníaco o de urea, u otros fluidos, que se desintegrarán para dar amoníaco en el gas de humos caliente situado corriente arriba del catalizador.

35 El volumen de espacios vacíos de un elemento de catalizador es de 65-85 %, preferiblemente de 70-80 %, típicamente de 75 %.

El catalizador del invento ha probado resistir las condiciones severas, cuando un motor o una turbina de gas se pone en marcha o se para y la temperatura de los gases de humos aumenta o disminuye con rapidez. Cuando el motor se haya calentado, la temperatura será de desde 400°C hasta por lo menos 620°C.

40 La Fig. 1 es un dibujo esquemático que muestra una vista en sección transversal del catalizador que se ha de usar en el método del presente invento.

La Fig. 2 es un dibujo esquemático que muestra una vista en sección transversal de la pared del catalizador que se ha de usar en el método del presente invento.

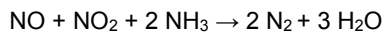
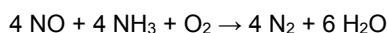
La Fig. 3 es un diagrama que muestra la conversión de NO_x y el NH_3 no reaccionado durante una purificación de acuerdo con el método del invento.

45 La Fig. 4 es un diagrama que muestra el NH_3 no reaccionado durante una purificación de acuerdo con el método del invento.

La Fig. 5 es un dibujo esquemático que muestra una vista en sección trasversal más detallada de la pared del catalizador del presente invento.

50 Los motores de combustión con autoencendido funcionan con aire en exceso, y por lo tanto la combustión crea óxidos de nitrógeno tóxicos NO_x . Los NO_x pueden ser eliminados desde el gas de humos convirtiéndolos en

nitrógeno libre con un agente reductor, con frecuencia amoníaco en la presencia de un catalizador por reducción catalítica selectiva:



5 Los catalizadores, en los que una zeolita es la sustancia activa, son aplicados con la máxima frecuencia como una capa catalítica sobre un sustrato. Dicha capa es sensible frente a una influencia térmica, puesto que puede agrietarse y exfoliarse. La influencia térmica puede ser severa, puesto que la temperatura de un gas de humos procedente de una turbina de gas con una unidad formadora de picos de ciclo simple puede aumentar con frecuencia desde la temperatura ambiente hasta 400-620°C en unos pocos minutos, cuando una turbina de gas fría es puesta en marcha.

10 Una forma específica de realización del invento se muestra mediante la Fig. 1 y la Fig. 2. La Fig. 1 muestra un catalizador 1 en la forma de una caja. Éste se compone de unas placas onduladas 2, que están soportadas y separadas unas de otras por unas placas 3, y las placas 3 están montadas en una envoltura 4. Unas típicas dimensiones para un elemento de catalizador son las de 466 mm x 466 mm x 322 mm o de 466 mm x 466 mm x 560 mm, en donde 322 mm y 560 mm son respectivamente la altura (cuando el gas circula en una dirección vertical).

La Fig. 2 muestra una parte de una placa ondulada. El sustrato monolítico 10 es un papel hecho de fibras de vidrio con un alto contenido de silicio. Alternativamente, es un papel monolítico de fibras de vidrio de la clase E. El papel es revestido con una capa de tierra de diatomeas, o con una capa de óxido de titanio. El sustrato 10 tiene una baja densidad y una alta porosidad. La placa de sustrato tiene un espesor de 0,4 mm.

20 Las placas separadoras y los revestimientos tienen la misma composición y el mismo espesor que las placas onduladas.

El catalizador 11 basado en una zeolita es aplicado sobre el sustrato 10 como una capa que tiene un espesor de 10-150 µm.

25 La estructura del catalizador se muestra con más detalle mediante la Fig. 5. El sustrato 10 cubierto por tierra de diatomeas u óxido de titanio está provisto de una capa 11 del catalizador basado en una zeolita. La capa catalítica penetra dentro de los poros 12.

Estos poros tienen una profundidad comprendida entre 50 µm y 200 µm, la mayor parte de los poros tienen una profundidad de aproximadamente 100 µm. El diámetro de los poros está comprendido entre 1 µm y 30 µm, en donde el tamaño de 10 µm es el tamaño típico.

30 El presente invento es especialmente útil para la eliminación de los NO_x a partir de un gas de humos procedente de turbinas de gas, motores de combustión, de los que algunos ejemplos son motores diesel, barcos propulsados por motores diesel de gran tamaño, motores de dos tiempos, generadores de potencia con motores diesel con frecuencia usados como apoyo, procedente de instalaciones de incineración y de otros gases de humos con un alto contenido de óxidos de nitrógeno y que tienen unas rápidas alteraciones de la temperatura.

35 EJEMPLOS

Se produjo un cierto número de elementos de catalizador a partir de una zeolita catalítica, Zeolyst CP-1724, que es una zeolita del tipo de Fe-β y a partir de un agente aglutinante Levasil 200E/20%, que es un agente aglutinante de sol de sílice y a partir de un agente antiespumante de silicona AT-47. 8.000 g de Levasil 200E/20%, 10.000 g de Zeolyst CP-1724 y 80 g de SE-47 se molieron en una cubeta que tenía una capacidad de 50 l con 5 l de perlas de vidrio de 3 mm de Ø durante una hora. El tamaño obtenido de las partículas era de 50 µm. Se añadieron 7.300 g de agua desmineralizada, dando como resultado una suspensión con 43 % en peso de partículas sólidas. Luego se añadieron 8.500 g de agua desmineralizada para obtener una suspensión con 33 % en peso de materiales sólidos.

45 El sustrato monolítico era un papel de fibras de vidrio de la clase E con una capa de óxido de titanio sobre ella y conformado como placas planas y placas onduladas con un espesor de 0,4 mm, una densidad de 200 g/l y una porosidad de 70 %.

El vidrio de la clase E contenía 54,3 % en peso de SiO₂, 15,2 % en peso de Al₂O₃, 6,48 % en peso de B₂O₃, 0,59 % en peso de TiO₂, 0,67 % en peso de MgO, 21,91 % en peso de CaO, 0,3 % en peso de K₂O y 0,5 % en peso de Na₂O.

50 Los sustratos monolíticos fueron sumergidos en la suspensión durante 10 segundos, mientras que ellos estaban totalmente cubiertos por la suspensión. Luego ellos fueron levantados y el exceso de la suspensión se escurrió. Los cuerpos monolíticos fueron simultáneamente soplados con aire.

Entre las inmersiones de los cuerpos monolíticos, el contenido de partículas sólidas en la suspensión fue comprobado y mantenido en 33 %.

Después de haber secado durante dos días, los cuerpos monolíticos fueron calcinados durante 10 horas a 60°C, durante 2 horas a 100°C y durante 2 horas a 550°C. La resultante capa catalítica tenía un espesor de 60 µm.

El resultante cuerpo monolítico de catalizador tenía un volumen de espacios vacíos de 75 %.

Finalmente, los elementos de catalizador fueron encerrados dentro de unas cajitas de acero.

- 5 El catalizador, que se había preparado como más arriba se ha descrito, se ensayó. Tres de los elementos de catalizador preparados fueron ensayados a 550°C en una corriente de gas de humos que contenía 65 ppm de NO_x. La conversión de NO_x obtenida y la cantidad del correspondiente NH₃ no reaccionado se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

Elemento	Conversión de NO _x	NH ₃ no reaccionado
1	98,0 %	5 ppm
2	94,5 %	5 ppm
3	94,7 %	5 ppm

- 10 Un segundo ensayo fue realizado en un gas de humos que contenía 30 ppm de NO_x y se inyectó amoniaco dentro del gas de humos.

Los contenidos de NO_x y NH₃ fueron medidos en la salida del catalizador a 200°C, 300°C, 350°C, 400°C, 500°C y 550°C, y se determinaron la conversión de NO_x y la cantidad del NH₃ no reaccionado.

- 15 El segundo ensayo se realizó dos veces y los resultados se representaron gráficamente tal como se muestra en la Fig. 3, en donde □ describe la conversión de NO_x mientras que♦ describe el NH₃ no reaccionado a las seis temperaturas de ensayo.

Puede verse que se había obtenido una conversión de 90-100 % y era la más alta entre 350 y 550°C.

- 20 Además, se llevó a cabo un tercer ensayo a 550°C. la cantidad necesaria de amoniaco se inyectó para obtener una conversión de 25 %, 70 %, 95 % y 97 % y se midieron las correspondientes cantidades de amoniaco no reaccionado.

- 25 Los resultados se muestran en la Fig. 4, en donde se observa que es solamente por encima de una conversión de 90 % con la que se puede detectar amoniaco no reaccionado. La cantidad no reaccionada es de 2 ppm con una conversión de 92 % y hasta de 10 ppm con una conversión de 95 %, lo que constituye un excelente resultado. Con estas cantidades no reaccionadas de amoniaco, la tecnología conocida ofrece solamente una conversión del orden de 50 %.

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para la eliminación de óxidos de nitrógeno en un gas de humos de combustión por inyección de un agente reductor y reducción de los óxidos de nitrógeno en la presencia de un catalizador, que es una capa catalítica basada en una zeolita sobre un substrato monolítico ondulado, teniendo el substrato una densidad comprendida entre 50 g/l y 300 g/l y una porosidad de por lo menos un 50 %

caracterizado porque

la porosidad del substrato monolítico está formada por unos poros que tienen una profundidad comprendida entre 50 µm y 200 µm y un diámetro comprendido entre 1 µm y 30 µm.

10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el substrato monolítico es un papel de un vidrio con un alto contenido de sílice o un papel de fibras de vidrio de la clase E, el papel está revestido con una capa de tierra de diatomeas o con una capa de óxido de titanio, y en el que la capa catalítica es una zeolita del tipo de Fe-β.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente reductor es un líquido que se desintegra para dar amoníaco en el gas de humos.

15 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente reductor es amoníaco, una solución acuosa de amoníaco o una solución acuosa de urea.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la eliminación tiene lugar a unas temperaturas hasta de 400-620°C.

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gas de humos se forma por combustión de hidrocarburos.

20 7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la combustión tiene lugar en un motor de combustión o en una turbina de gas.

8. Un catalizador para la eliminación de óxidos de nitrógeno a partir de un gas de humos de acuerdo con el método de las reivindicaciones 1-7.

25 9. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el substrato monolítico es un papel de un vidrio con un alto contenido de sílice o un papel de fibras de vidrio de la clase E, el papel está revestido con una capa de tierra de diatomeas o con una capa de óxido de titanio, y el catalizador es una zeolita del tipo de Fe-β, el vidrio con un alto contenido de sílice contiene 94-95 % en peso de SiO₂, 4-5 % en peso de Al₂O₃, algo de Na₂O, las fibras tienen una densidad de 2.000-2.200 g/l y un diámetro de 8-10 µm, y el vidrio de la clase E contiene 52-56 % en peso de SiO₂, 12-16 % en peso de Al₂O₃, 5-10 % en peso de B₂O₃, 0-1,5 % en peso de TiO₂, 0-5 % en peso de MgO, 16-25 % en peso de CaO, 0-2 % en peso de K₂O/Na₂O, y 0-0,8 % en peso de Fe₂O₃.

30 10. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la capa catalítica es aplicada sobre el substrato monolítico sobre una capa que tiene un espesor de 10-150 µm.

35 11. Un catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 8-10, en el que la capa catalítica es aplicada sobre el substrato monolítico sumergiendo el substrato en una suspensión acuosa de partículas molidas de zeolita, de un agente aglutinante y de un agente antiespumante por desecación y subsiguientemente por calcinación.

12. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el agente aglutinante es un agente aglutinante de sol de sílice, el agente antiespumante es un agente antiespumante de silicona y las partículas en la suspensión tienen un tamaño de no más que 50 µm.

40 13. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el catalizador es calcinado a 400-650°C, preferiblemente a 540-560°C.

14. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el catalizador tiene un volumen de espacios vacíos de por lo menos 65 %-85 %, preferiblemente de 70 %-80 %.

Fig 1

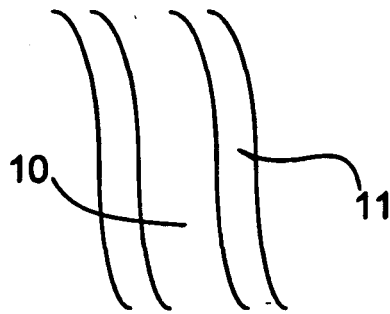
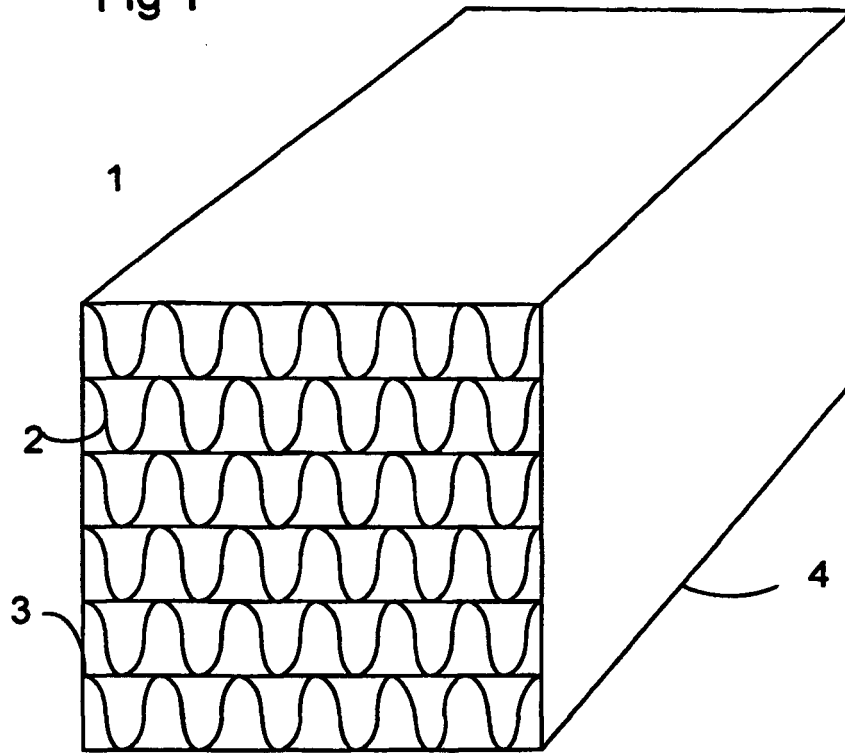


Fig 2

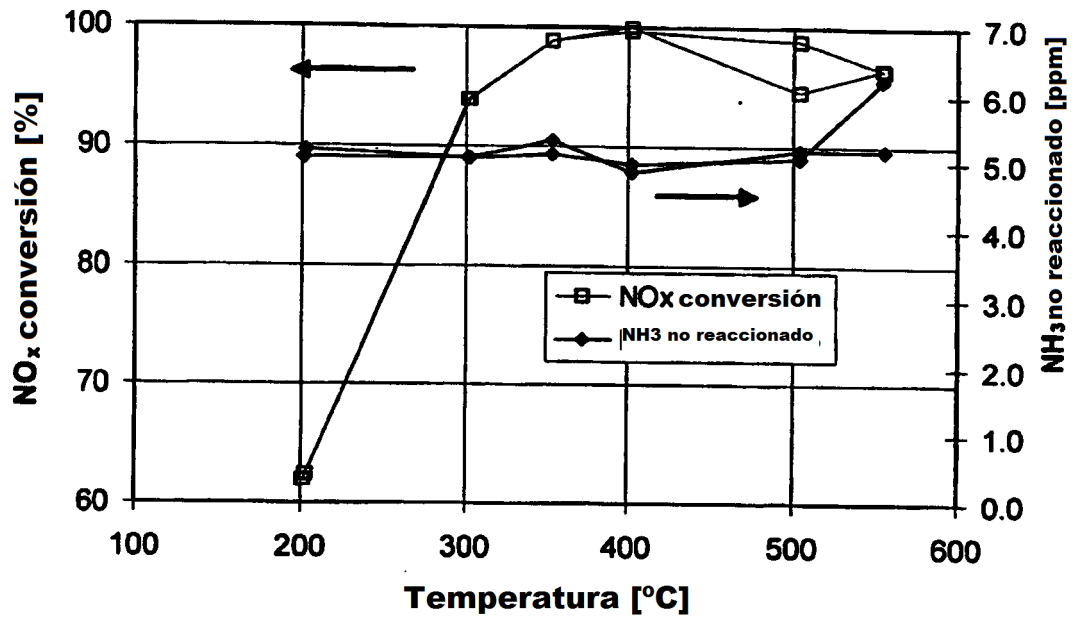


FIG 3

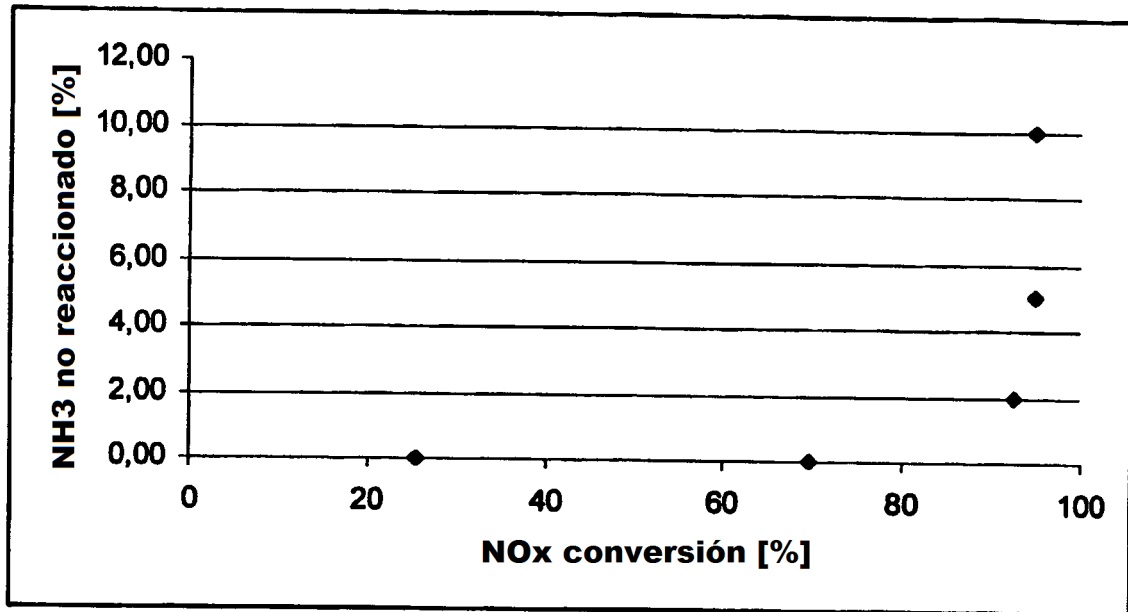


FIG 4

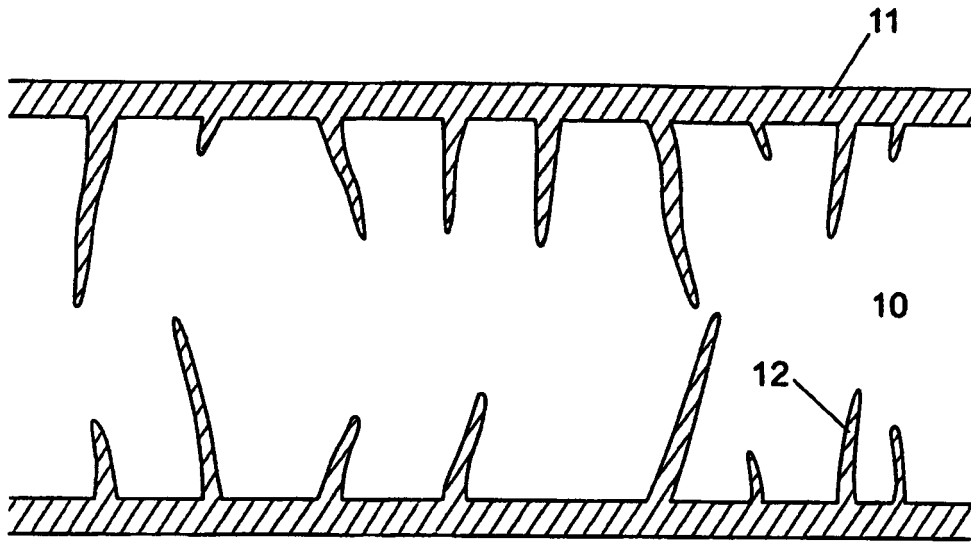


FIG 5