

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 851**

51 Int. Cl.:

B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)
B01D 53/70 (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2002 E 02740080 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 1359992**

54 Título: **Uso de un material, así como un procedimiento para la retención de compuestos polihalogenados**

30 Prioridad:

15.02.2001 DE 10106934
24.12.2001 DE 10164066

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2015

73 Titular/es:

KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE
(100.0%)
KAISERSTRASSE 12
76131 KARLSRUHE, DE

72 Inventor/es:

KREISZ, SIEGFRIED y
HUNSINGER, HANS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 548 851 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

Uso de un material, así como un procedimiento para la retención de compuestos polihalogenados

La presente invención se refiere al uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados, formado por una carga y una matriz de una poliolefina en la que la carga está completamente integrada e incorporada, según la primera reivindicación, así como a un procedimiento para retener compuestos polihalogenados, según la decimoprimerá reivindicación.

Compuestos polihalogenados son, por ejemplo, dibenzo-p-dioxinas y dibenzofuranos (PCDD/F) policlorados que se forman en procesos de combustión, entre otros también en la incineración de residuos, y que se eliminan con los gases de combustión. Debido a su toxicidad, el organismo legislativo de la República Federal de Alemania ha establecido en la 17ª Ordenanza Federal de Protección contra Inmisiones (17. BImSchV) para la emisión de estos compuestos desde plantas de incineración de residuos, un valor límite de 0,1 ng de TEQ/Nm³ (TEQ = equivalentes de toxicidad). De acuerdo con el estado actual de los conocimientos, este valor límite para PCDD/F en los gases de combustión no se puede alcanzar mediante la simple optimización de las condiciones de incineración. Por lo tanto, la concentración de PCDD/F en los gases de combustión se debe reducir por debajo del valor límite prescrito por medio de una purificación de los gases de combustión conectada adicionalmente a la incineración.

Según el estado actual de la técnica, los PCDD/F en las instalaciones de incineración se retiran lo más rápidamente posible en la purificación de los gases de combustión. Esto se produce de manera directa tras la incineración en el gas de incineración que contiene polvo (gas bruto) por medio de catalizadores especiales a temperaturas altas, mediante aditivos que se agregan al filtro textil utilizado como unidad despolvadora (procedimiento de flujo de deriva), o por medio de un catalizador integrado en el filtro textil (procedimiento REMEDIA, Cía. Gore). Todos estos procedimientos dan lugar, por lo general, a concentraciones de PCDD/F en los gases de incineración claramente menores que el valor límite de emisiones prescrito por las regulaciones de 0,1 ng de TEQ de PCDD/F/Nm³. No se requieren unidades adicionales para separar PCDD/F en otras vías de los gases de incineración. Las etapas de purificación de los gases de combustión conectadas adicionalmente (por ejemplo, sistemas de lavado por vía húmeda) muestran sólo muy ocasionalmente la presencia de PCDD/F.

Además de los procedimientos de purificación de gases de combustión descritos anteriormente, se ofrecen procedimientos que se combinan con sistemas depuradores de gases de combustión que se acoplan a la corriente de gases de combustión y que contienen componentes capaces de adsorber o absorber compuestos polihalogenados.

Por la publicación de Thomas Löser: "Empleo de carbones activados para la reducción de PCDD/F", *Abfallwirtschaftsjournal* 4 (1992), Nº 11, 893-902, se conoce el uso de carbón activado para la retención de sustancias perjudiciales. En la misma se destaca, en particular, la especial adecuación del carbón activado para retener mercurio y compuestos organoclorados en la purificación de gases de humo. Sin embargo, esto significa que el carbón activado, en su estado cargado, está fuertemente contaminado con mercurio, por lo que su eliminación implica un gasto más importante. Estudios propios demuestran, además, que el uso de carbón activado en sistemas de lavado por vía húmeda da lugar, por ejemplo debido a la abrasión, a una cantidad importante de impurezas en el agua de lavado, lo cual hace necesario el uso de filtros adicionales.

En este sentido, se conoce en general que la fijación por adsorción de PCDD/F especialmente al carbono (C) es tan resistente que prácticamente se descarta la posibilidad de que a las temperaturas que se alcanzan en los sistemas de lavado por vía húmeda, es decir, 100°C como máximo, se produzca una desorción de los PCDD/F ya adsorbidos.

En el documento DE 4425658 C1 se da a conocer un procedimiento para la retención de compuestos polihalogenados en el que se hace pasar un gas de combustión a través de un lecho fijo con partículas de relleno obtenidas de una poliolefina, por ejemplo, polipropileno (PP). Se destaca, en particular, la adecuación del PP como material de adsorción especialmente para la retención de PCDD/F a partir de un gas de humo, en tanto que, por el contrario, las poliolefinas no captan el mercurio, que se debe retirar por separado. En cambio, las partículas del lecho fijo se pueden regenerar mediante una desorción de los compuestos polihalogenados absorbidos.

No obstante, sobre todo en plantas de incineración de residuos con sistemas de lavado por vía húmeda, en las que se utiliza habitualmente PP como material de trabajo (por ejemplo, como partículas de relleno, separador de gotas), surge el problema de que el contenido de PCDD/F en el gas de combustión varía en función del estado de funcionamiento y, en el peor de los casos, el PP absorbe y concentra una parte de los PCDD/F incorporados en escasas concentraciones en el sistema de lavado por vía húmeda. Preferiblemente, en casos de funcionamiento no controlado (tiempos de inicio e inactividad, averías) se debe contar con concentraciones claramente incrementadas de PCDD/F en los gases de combustión. Se produce, de este modo, una importante contaminación por PCDD/F de los componentes de PP, lo que significa que después de un periodo prolongado de funcionamiento del sistema de lavado por vía húmeda, los PCDD/F están tan fuertemente concentrados en el PP que incluso ligeras modificaciones del estado de funcionamiento, por ejemplo incluso fluctuaciones de la temperatura, dan lugar a una desorción de los PCDD/F. En concreto, los PCDD/F de los gases de combustión no se fijan de manera irreversible al PP, sino que se

encuentran en un equilibrio de absorción/desorción que depende de forma importante de la temperatura y de la concentración de PCDD/F.

5 En un sistema de desempolvado que contiene un lecho fijo de cuerpos moldeados de PP, y por el que se hace pasar el gas que se debe purificar en seco, sin condensación y sin la adición de un líquido, se produce básicamente la desorción de PCDD/F desde el PP.

10 Los PCDD/F con bajo nivel de cloración exhiben más bien una tendencia a la desorción desde el PP y contribuyen, por este motivo, a una posible superación de los valores de TEQ permitidos. En función del estado de funcionamiento, el valor de TEQ en los gases de combustión incluso puede aumentar al pasar por el sistema de lavado por vía húmeda. Por ello, en estas instalaciones se debe implementar una unidad adicional para la separación de los PCDD/F al final del tramo de purificación de los gases del humo ("filtro policía"), o se debe impedir la liberación de los PCDD/F desde el sistema de lavado por vía húmeda.

15 En este contexto, se puede hacer referencia a la contraposición de dos procedimientos en el documento WO 98/41310, en los que al agua de lavado de un sistema de lavado por vía húmeda se agregan, por una parte, finas partículas de carbono (partículas de C) y, por otra parte, tensioactivos. En ambos procedimientos, estos aditivos fijan los PCDD/F de los gases de combustión y desarrollan, de esta forma, una reducción fiable de la concentración de PCDD/F en los gases de combustión. No obstante, estos procedimientos requieren dispositivos adicionales de dosificación y captación, que intervienen complicando el proceso y pueden influir negativamente sobre las propiedades del sistema de lavado por vía húmeda debido a la formación de lodos o espuma. Además, en los dos procedimientos, en caso de una separación insuficiente de gotas tras el sistema de lavado por vía húmeda, no se puede excluir que la corriente de gases de combustión arrastre y emita finas partículas enriquecidas con PCDD/F (partículas de C o gotitas de aerosol).

20 Asimismo, el documento US 5.595.586 da a conocer un procedimiento regenerativo, con un material de adsorción en una matriz de elastómero, para la retención de compuestos orgánicos volátiles procedentes de gases.

25 Sobre esta base, la invención tiene como misión proponer el uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados, así como un procedimiento con este material, por ejemplo, para PCDD/F, basado en poliolefinas, capaz de solucionar tanto los citados inconvenientes del carbón activado como los de las poliolefinas.

30 La tarea se resuelve por medio del uso de un material con una carga adecuada para adsorber compuestos polihalogenados, que se encuentra incorporada y completamente integrada en el interior de una matriz formada por una poliolefina, preferiblemente polipropileno (PP) (poliolefina dopada con carga). En este caso, la carga está presente, preferiblemente, en forma de partículas, granulado o polvo y es semi-homogénea, es decir, está distribuida e integrada de forma uniforme en el volumen de la matriz de poliolefina, en donde la carga y la matriz forman los componentes del material. De manera ideal, cada una de las partículas de carga aisladas está completamente rodeada por la matriz, de manera que, en condiciones óptimas, toda la superficie de los componentes está compuesta por el material de poliolefina.

35 De acuerdo con la invención (reivindicaciones 1 y 11), por integración completa se entiende la integración, inclusión y recubrimiento técnicamente más completos posible, bajo condiciones económicas, de la carga por medio de la poliolefina que, preferiblemente, es del orden de 80 a 100%. Por lo menos, la parte predominante de las sustancias perjudiciales debe difundir a través de la matriz de poliolefina hacia la carga. En lo que se refiere al recubrimiento de la carga por la poliolefina, se debe considerar que el material se debe producir y utilizar en grandes cantidades. Con los procedimientos adecuados a escala industrial, no es posible obtener un recubrimiento absolutamente completo, si bien a escala de laboratorio sí se puede lograr un recubrimiento completo. En la integración de las partículas de carga en la poliolefina por medio del procedimiento a escala industrial mencionado, existen zonas de la superficie del carbón activado que no están recubiertas con poliolefina. Un material de este tipo genera sobre el papel posiblemente una línea formada por la abrasión de la carga. Sin embargo, para los fines de la invención resulta apropiado un material de este tipo.

40 De manera conveniente, no sólo se garantizan las excelentes propiedades de las poliolefinas en lo que se refiere a estabilidad mecánica y química, así como la absorción de PCDD/F, sino que se evita también una desorción no deseada de los PCDD/F desde el material. Esto se pone de manifiesto especialmente cuando la capacidad de adsorción o absorción de la carga son mayores que las de la matriz de poliolefina. Por esta razón, no se pretende lograr una regeneración del material de adsorción por medio de la desorción de los compuestos polihalogenados. En consecuencia, el material debe estar diseñado para una eliminación mediante combustión, exenta de problemas y económicamente viable, de forma que todas las sustancias separadas sean degradadas en la combustión. En este sentido, no es deseable la separación de determinadas sustancias problemáticas, por ejemplo, mercurio, que se debe excluir en gran medida.

55 Dado que los compuestos polihalogenados difunden bien en las poliolefinas y se depositan, es decir, son absorbidos de manera uniforme en volumen, también las partículas de la carga que no están en contacto directo con los gases de escape que se deben depurar o con el líquido de lavado, se encuentran disponibles para la adsorción o absorción de compuestos polihalogenados.

En este sentido, se aprovecha de manera conveniente la propiedad de las poliolefinas en general, y del PP en particular, como barrera para la difusión del mercurio con el fin de evitar la incorporación de mercurio en la carga integrada en la matriz. De este modo, se conserva en su totalidad la capacidad de adsorción de la carga para captar compuestos polihalogenados.

- 5 Como cargas se proponen, sobre todo, sustancias que contienen carbono. Tal como se ha señalado ya al principio, la unión por adsorción al carbono (C) de compuestos halogenados, en especial de PCDD/F, es particularmente resistente. Por lo tanto, como partículas de carga en una matriz de poliolefina son especialmente adecuados carbón activado, hollín o coque de horno de solera finamente triturado.

- 10 Mediante la incorporación de una carga en una matriz de poliolefina, en especial cuando se usa carbono como carga, se reduce considerablemente y de manera ventajosa la abrasión de las partes de carbono y, por lo tanto, la tendencia a la contaminación citada al principio.

- 15 A partir de la poliolefina dopada de esta forma se pueden fabricar múltiples componentes de un sistema de purificación. En este sentido, prácticamente carece de importancia si el sistema depurador es un sistema de lavado por vía húmeda o un sistema de purificación en el que el gas que se debe purificar está seco, es decir, sin condensación ni la adición de un líquido. Como campo clásico de aplicación para la poliolefina dopada con una carga se proponen los cuerpos de relleno habituales de un empaquetamiento en lecho fijo que se pueden fabricar, en lugar de poliolefina, a partir de la poliolefina dopada con carga, sin modificaciones adicionales. Alternativamente, se pueden fabricar también otros cuerpos de relleno que exhiben una gran superficie específica, un grosor máximo reducido de material, así como una buena capacidad de fluidez de toda la superficie, es decir, también esteras tejidas, fibras, virutas, cintas, granulados o piezas moldeadas fabricadas por moldeo por inyección a partir de poliolefinas dopadas con cargas.

- 20 Por otra parte, también otros componentes tales como, por ejemplo, el colector de gotas, los revestimientos de tuberías u otros elementos de la construcción de un sistema de lavado por vía húmeda, que se encuentran en contacto directo con los gases de combustión o con el agua de lavado, representan un campo de aplicación para el PP dopado. En este caso, se propone sustituir, de forma ventajosa, los componentes que hasta ahora se han fabricado con PP por otros fabricados con PP dopado, sin tener que realizar modificaciones esenciales de la construcción del sistema de lavado por vía húmeda. A estos componentes pertenecen también recintos o recipientes a través de los que pueden circular los cuerpos de relleno.

- 25 En el uso de la poliolefina dopada con cargas, carece básicamente de importancia si su utilización tiene lugar en un sistema de lavado por vía húmeda o en un sistema de purificación que contiene un lecho fijo de cuerpos de relleno, a través del cual circula el gas en seco, sin condensación ni la adición de un líquido.

- 30 Para la fabricación de componentes a partir de la poliolefina dopada con cargas, se propone, entre otros, un procedimiento de moldeo por inyección. Para la mezcla de la carga con el material de la matriz está indicado, entre otros, el uso de un extrusor de doble husillo. El proceso de mezcla propuesto se puede integrar en el proceso de fabricación con un procedimiento de moldeo por inyección.

- 35 En el siguiente ejemplo de realización se mejoran, en especial, las propiedades de absorción del PP por medio de la incorporación como carga de carbón, preferiblemente carbón activado, hollín o coque de horno de solera finamente triturado. El contenido de carbono en el PP se encuentra en el intervalo de 0,1 hasta 30% en peso. Aquí radica, de manera particular, la ventaja especial de que aumenta considerablemente no sólo la eficacia de la retención de PCDD/F, sino también la vida útil de los filtros del lecho apilado.

- 40 El ejemplo de realización describe la purificación de compuestos polihalogenados, por ejemplo, de PCDD/F, a partir de gases de combustión.

- 45 La Figura 1 muestra para el ejemplo de realización el grado logarítmico de desorción aplicado 1 en % (proporción de la cantidad de PCDD/F retirada por desorción con respecto a la carga total de PCDD/F en los cuerpos de relleno), para diferentes PCDD/F con diferentes etapas de cloración en PP puro (barras de la izquierda) y en PP dopado con aproximadamente 10% en peso de C (barras de la derecha). En el cálculo de los datos, se hizo circular un cuerpo de relleno cargado con una cantidad predeterminada de PCDD/F durante 24 h en una corriente de aire de 250 NI/h a 120°C y se determinó el PCDD/F retirado por desorción en la corriente de aire. El grado de desorción, en función del grado de cloración de los PCDD/F, está representado en la Fig. 1, por ejemplo para TCDF 2, PeCDF 3, HxCDF 4, HpCDF 5, OCDF 6, TCDD 7, PeCDD 8, HxCDD 9, HpCDD 10, así como OCDD 11. Se reconoce claramente que el grado de desorción desde el PP dopado con C, comparado con el PP no dopado, es menor en un factor de aproximadamente 100.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados, formado por una carga que es adecuada para adsorber compuestos polihalogenados, y una matriz de una poliolefina en la cual la carga está completamente integrada e incorporada, en donde la carga está formada por partículas de carbono.
- 5 2. Uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas de carbono están formadas por carbón activado, hollín o coque de horno de solera finamente triturado.
3. Uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la poliolefina de la matriz es un polipropileno (PP).
- 10 4. Uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados según una de las reivindicaciones anteriores, para la fabricación de componentes o cuerpos de relleno para un sistema de purificación de gases de escape.
- 15 5. Uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados según la reivindicación 4, caracterizado por que los componentes o los cuerpos de relleno son estereras tejidas, fibras, virutas, tiras, granulados o piezas moldeadas fabricadas por moldeo por inyección.
6. Uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados según una de las reivindicaciones 4 a 5, caracterizado por que los componentes contienen también recintos o depósitos que permiten la circulación de los cuerpos de relleno, así como otras piezas del sistema depurador de gases de escape.
- 20 7. Uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que el sistema depurador de gases de escape es un sistema de lavado por vía húmeda.
8. Uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por que el sistema depurador de gases de escape contiene un lecho fijo de piezas moldeadas a través del cual puede hacer circular el gas en seco, sin condensación ni adición de un líquido.
- 25 9. Uso de un material para la retención de compuestos polihalogenados según una de las reivindicaciones 4 a 8 anteriores, caracterizado por que los componentes se fabrican por un procedimiento de moldeo por inyección, utilizando un extrusor de doble husillo para la mezcla de la carga con el material de matriz.
- 30 10. Procedimiento para retener compuestos polihalogenados, en el que para la retención se utiliza un material formado por una carga, que es adecuada para adsorber compuestos polihalogenados, y una matriz de una poliolefina en la que la carga está completamente integrada e incorporada, en donde la carga está compuesta por partículas de carbono.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el cual la carga está formada por carbono (C) con muy potentes propiedades de adsorción de compuestos polihalogenados, y la proporción de C en el PP está en el intervalo entre 0,1 y 30% en peso.
- 35 12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, en el que el carbono está compuesto por carbón activado, hollín o coque de horno de solera finamente triturado.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, en el que se usa un sistema de lavado por vía húmeda para la purificación de los gases de combustión.

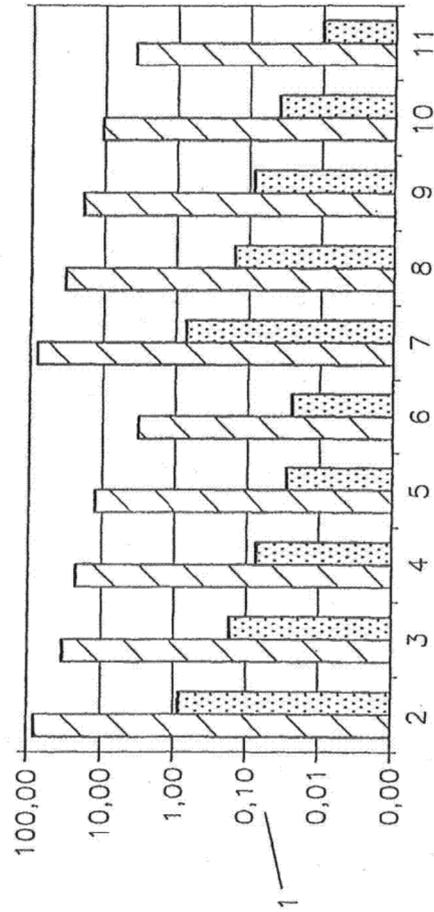


Figura 1