

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 694**

51 Int. Cl.:

B01D 39/20 (2006.01)

B01D 39/08 (2006.01)

B01J 35/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2015 PCT/EP2015/064416**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2016 WO16058713**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2015 E 15738288 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3206776**

54 Título: **Método para preparar un filtro textil catalizado y filtro textil catalizado**

30 Prioridad:

14.10.2014 DK 201400587

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

23.05.2019

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)
Haldor Topsøes Allé 1
2800 Kgs. Lyngby, DK**

72 Inventor/es:

**CASTELLINO, FRANCESCO y
KOLLIN, THOMAS HOLTEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 713 694 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 para preparar un filtro textil catalizado y filtro textil catalizado

5 La presente invención se refiere a la preparación de un filtro textil catalizado y a un filtro textil catalizado preparado usando este método.

Los filtros textiles se emplean normalmente en la eliminación de materiales particulados de gases de chimenea que surgen de procesos industriales y procesos de combustión.

10 Estos filtros se producen con un material fibroso textil o bien tejido o bien no tejido que proporciona un medio de filtración poroso para capturar materia particulada fina sin dar como resultado una caída de presión alta indeseable en los gases que pasan a través del medio.

15 Frecuentemente, los gases de escape y de chimenea contienen adicionalmente compuestos gaseosos, que provocan peligrosos medioambientales o para la salud.

Por tanto, ha sido un desecho reducir o eliminar el contenido de tanto materia particulada como compuestos peligrosos en gases de escape y de chimenea simultáneamente.

20 Con este propósito, se han empleado medios de filtración catalizados con catalizadores activos en la conversión de compuestos peligrosos para dar compuestos menos dañinos o inoocuos en sistemas de limpieza en las aplicaciones industriales y de automoción.

25 Los filtros textiles en forma de, por ejemplo, bolsas filtrantes se usan extensamente en muchas industrias para la eliminación de materia particulada de gases de proceso. Son uno de los tipos más eficientes de colectores de polvo disponibles y pueden alcanzar eficacias colectoras de más del 99% para partículas. Los filtros pueden estar hechos de diversos materiales tejidos, no tejidos o afieltrados o mezclas de los mismos que comprenden fibras naturales, fibras sintéticas u otras fibras, tales como fibras de vidrio, fibras cerámicas o metálicas.

30 La alta eficacia de eliminación de partículas de los filtros textiles se debe en parte a la torta de polvo formada en las superficies de las bolsas filtrantes y se debe en parte a la composición y la calidad de producción de las bolsas filtrantes así como la calidad de la propia construcción de filtro textil. El textil proporciona una superficie en la que se recogen partículas de polvo. Debido a la composición de las fibras que constituyen el filtro, estos se hacen funcionar normalmente a temperaturas inferiores a 280°C, lo que provoca diversos requisitos y limitaciones para los métodos para las aplicaciones de catalizadores sobre el material de filtro textil.

35 El documento WO 2013/182255 A1 da a conocer un método de preparación de una composición de catalizador SCR (reducción selectiva de óxidos de nitrógeno), que comprende las etapas de 2 a) proporcionar un sustrato, que puede ser un material fibroso, 3 b) proporcionar un recubrimiento por inmersión que contiene una beta-zeolita promovida por hierro y óxido de titanio en butanol; 4 c) recubrir el sustrato con el recubrimiento por inmersión y secar y calcinar el sustrato sometido a recubrimiento por inmersión; 5 d) posteriormente impregnar el sustrato sometido a recubrimiento por inmersión calcinado con una disolución acuosa de un nitrato de cerio como precursor de óxido de cerio; y 6 e) calcinar el sustrato impregnado para convertir el precursor de óxido de cerio en óxido de cerio.

45 En la preparación de materiales catalizados como los materiales textiles, se prefieren líquidos de impregnación acuosos por motivos medioambientales y de salud.

50 Con este propósito, muchas de las fibras usadas en la fabricación de un filtro textil consisten en materiales que repelen el agua, lo que añade adicionalmente requisitos a la aplicación de materiales catalíticos sobre las fibras, cuando se emplean métodos de impregnación con líquidos de impregnación acuosos.

55 Cuando se preparan filtros textiles catalizados, es importante dispersar el material catalítico por todo el grosor del sustrato de filtro textil en una cantidad para proporcionar una eficiencia catalítica óptima y para impedir la formación de una caída de presión excesiva mediante cantidades del material catalítico recubierto en el sustrato de filtro. Además de causar una caída de presión alta durante operación, capas gruesas de material catalítico en el sustrato de filtro son también problemáticas durante la regeneración del filtro mediante la eliminación de la materia particulada capturada con el riesgo de que el material catalítico se desconche, dando como resultado una menor eficacia catalítica durante un ciclo de funcionamiento posterior.

60 Por tanto, es necesario aplicar el material catalítico en las fibras textiles dentro de la pared de filtro textil y/o en la superficie filtrante en una capa suficientemente delgada para impedir una caída de presión excesiva y el desconchado del catalizador durante el funcionamiento y la regeneración del filtro textil.

Comúnmente, en el tipo de catálisis está aceptada comúnmente que un catalizador soportado de manera eficaz requiere una cobertura del material activo catalítico como monocapa en la superficie de partículas de soporte de catalizador. De este modo es posible limitar la cantidad requerida de catalizador soportado en un sustrato textil.

5 Adicionalmente, se requiere que las partículas de soporte de catalizador no formen grandes aglomerados durante la preparación y el almacenamiento de un líquido de impregnación.

10 Tal como se mencionó anteriormente, varios de los materiales de fibras usados en la preparación de filtros textiles son repelentes al agua y los líquidos de impregnación acuosos empleados normalmente en, por ejemplo, superficies de cerámica catalizadoras tienen una capacidad limitada o ninguna capacidad de humectación para extenderse fácil y uniformemente por la superficie de las fibras para formar una capa de catalizador delgada y continua.

15 Por tanto, un objeto general de la invención es proporcionar un método para la preparación de filtros textiles catalizados mediante la impregnación del material textil con un líquido de impregnación acuoso que contiene material(es) activo(s) catalítico(s) que cumple(n) con los requisitos mencionados anteriormente.

20 Hemos encontrado que estos requisitos pueden satisfacerse empleando una disolución de impregnación acuosa que comprende un sol acuoso de uno o más compuestos precursores de metales catalizadores dispersados en nanopartículas de un hidrosol portador de metal oxidico, un tensioactivo y un agente dispersante seleccionado del grupo de aminas primarias.

25 Por el término "nanopartículas" usado anteriormente en el presente documento y en la siguiente descripción, entendemos partículas de hasta 1000 nanómetros de tamaño. Una nanopartícula se define como un objeto pequeño que se comporta como una unidad completa con respecto a su transporte y sus propiedades.

De acuerdo con los hallazgos anteriores, esta invención proporciona un método para preparar un filtro textil catalizado que comprende las etapas de

30 a) proporcionar un sustrato de filtro textil

b) proporcionar un líquido de impregnación acuoso que comprende un hidrosol acuoso de uno o más compuestos precursores de metales catalizadores dispersados en nanopartículas de un portador de metal oxidico, un agente dispersante que comprende una o más aminas primarias y un tensioactivo;

35 c) impregnar el sustrato de filtro textil con el líquido de impregnación; y

d) secar y activar térmicamente el sustrato de filtro textil impregnado a una temperatura inferior a 300°C para convertir el uno o más compuestos metálicos del precursor de catalizador en su forma catalíticamente activa.

40 A continuación se dan a conocer y se comentan realizaciones preferidas de la invención. Estas realizaciones pueden emplearse o bien cada una solas o bien en combinación entre sí.

45 La activación térmica del sustrato de filtro textil impregnado puede realizarse o bien antes de la instalación del sustrato de filtro textil catalizado o tras la instalación del sustrato de filtro textil catalizado en una unidad de filtración.

Preferiblemente, la temperatura de activación térmica es de entre 250 y 280°C.

50 Se ha encontrado que varios sustratos de filtro textil tienen una baja estabilidad térmica, mientras que otros materiales desactivan el material catalítico.

Por tanto, un sustrato de filtro textil preferido consiste en fibras de vidrio tejidas o no tejidas recubiertas con un material polimérico, en particular politetrafluoroetileno. Este sustrato puede resistir temperaturas de hasta 280°C.

55 Los gases de escape o de chimenea que contienen partículas contienen muy a menudo óxidos de nitrógeno (NOx), compuestos orgánicos volátiles (VOC), SO₂, CO, Hg, NH₃, dioxinas y furanos, en concentraciones que tienen que reducirse dependiendo de la legislación local. La reducción de contaminantes gaseosos como NOx, VOC, dioxinas y furanos puede llevarse a cabo de manera eficaz mediante el contacto con un catalizador.

60 En realizaciones preferidas de la invención, el uno o más compuestos precursores de metales catalizadores comprenden metavanadato de amonio, metatungstato de amonio, heptamolibdato de amonio tetrahidratado, nitrato de paladio, hidrogenocarbonato de tetraaminoplatino(II) o mezclas de los mismos y la forma catalíticamente activa del compuesto precursor metálico de catalizador comprende uno o más de óxido de vanadio, óxido de tungsteno, óxido de molibdeno, paladio y platino en la forma oxidica y/o metálica.

65 En particular, los catalizadores a base de óxido de vanadio soportados en titanía o alúmina son catalizadores usados comúnmente para la reducción de NOx mediante la reducción selectiva de NOx con NH₃ en aplicaciones

estacionarias y de automoción. Catalizadores de oxidación eficientes son paladio o platino en su forma oxidica y/o metálica.

5 Por tanto, se prefiere adicionalmente que el uno o más compuestos metálicos precursores de catalizador consista en metavanadato de amonio y nitrato de paladio y la forma catalíticamente activa del compuesto precursor metálico de catalizador consista en pentóxido de vanadio y paladio.

10 Estos catalizadores son activos tanto en la eliminación de hidrocarburos (VOC) y monóxido de carbono y en la eliminación de NOx mediante la reacción SCR con NH₃.

El portador de metal oxidico comprende preferiblemente óxidos de titanio, aluminio, cerio, circonio o mezclas y compuestos de los mismos.

15 Se prefiere además que el portador de metal oxidico consista en nanopartículas de óxido de titanio con un tamaño de partícula de entre 10 y 150 nm.

20 Los catalizadores que consisten en paladio y pentóxido de vanadio soportado en titania (TiO₂) se prefieren por los siguientes motivos. El catalizador de Pd/V₂O₅/TiO₂ tiene i) una funcionalidad doble (eliminación de NOx y eliminación de VOC, compuestos orgánicos volátiles); ii) una tolerancia S; y iii) una actividad de oxidación de SO₂ menor en comparación con otras composiciones de catalizador.

25 En la preparación del líquido de impregnación dada a conocer más detalladamente a continuación, una parte del hidrosol portador de metal oxidico en la disolución de impregnación se gelifica durante el almacenamiento y se aglomera con un tamaño de partícula mayor que el tamaño preferido. El agente dispersante de amina primaria impide la aglomeración o rompe los aglomerados ya formados.

30 La amina primaria es preferiblemente soluble en el líquido de impregnación acuoso, cuando se ha añadido en una cantidad que da como resultado el propósito dado a conocer anteriormente. Las aminas primarias con menos de siete átomos de carbono son solubles en agua, aminas primarias preferidas para su uso en la invención son monometilamina, monoetilamina, monopropilamina, monobutilamina o mezclas de las mismas. De estas, el agente dispersante más preferido es monoetilamina.

35 Se obtienen buenos resultados cuando el agente dispersante de amina primaria se añade al líquido de impregnación en una cantidad que da como resultado un valor de pH del líquido de impregnación superior a 7.

En todas las realizaciones anteriores de la invención se prefiere adicionalmente que el filtro textil catalizado preparado comprenda desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 8% en peso de material catalíticamente activo.

40 Tal como ya se ha mencionado anteriormente en el presente documento, un catalizador eficaz requiere una cobertura de monocapa del material catalíticamente activo en el portador de metal oxidico. Debe evitarse la formación de material catalíticamente activo cristalino en exceso en el portador. Esto se obtiene a menudo mediante la dispersión térmica, por ejemplo, impregnación de partículas de portador de TiO₂ con una disolución de oxalato de vanadio seguida de calentamiento hasta 420°C. Sin embargo, este enfoque no es adecuado con filtros textiles debido a restricciones de temperatura, $T \leq 300^\circ\text{C}$.

50 Una alta dispersión de material catalíticamente activo tras la activación térmica a bajas temperaturas es posible cuando se emplea el denominado método de filtración con deposición en equilibrio (EDF) en combinación con el agente dispersante de amina primaria. En este método, la fuerza de atracción electrostática entre compuestos metálicos de carga opuesta se utiliza para unir un compuesto metálico a la superficie del compuesto metálico de carga opuesta en forma finamente dispersada.

55 Por ejemplo, TiO₂ y V_xO_y^{z-} tiene cargas superficiales opuestas en el intervalo de pH de 4 a 6. Por tanto, la fuerza de atracción electrostática facilita la deposición de V_xO_y^{z-} sobre TiO₂. La solubilidad limitada de V_xO_y^{z-} se elude mediante el principio de Le Chatelier. Como V_xO_y^{z-} se une a sitios de Ti-OH₂⁺, se solubilizan nuevos iones V_xO_y^{z-}. Este proceso continuo se produce a temperatura ambiente y no requiere nada más que agitación y regulación de pH.

60 Por tanto, en una realización aún preferida de la invención el líquido de impregnación se prepara mediante las etapas de

i) añadir el uno o más compuestos metálicos de un precursor de catalizador y el portador de metal oxidico a agua y añadir de manera continua un ácido al líquido para mantener el pH del líquido a un valor en el que la carga superficial del uno o más compuestos metálicos precursores de catalizador es negativa y el potencial Zeta del portador de metal oxidico es positivo;

65

ii) adsorber el uno o más compuestos metálicos precursores de catalizador sobre la superficie del portador de metal oxídico;

5 iii) añadir el agente dispersante a la disolución así preparada en una cantidad para obtener un valor de pH por encima de 7 del líquido de impregnación así preparado; y posteriormente

iv) si están presentes en el líquido de impregnación, añadir la sal de paladio y/o platino al líquido de impregnación preparado en la etapa (iii).

10 Preferiblemente, el valor de pH en la etapa (i) y (ii) se mantiene a entre 4,0 y 4,3.

La invención proporciona adicionalmente un sustrato de filtro textil catalizado preparado mediante un método según una cualquiera de las características y realizaciones dadas a conocer anteriormente.

15 El sustrato de filtro textil catalizado está preferiblemente en forma de una bolsa filtrante.

La invención se describe más detalladamente en los siguientes ejemplos.

20 Ejemplo 1

Preparación de un líquido de impregnación que contiene vanadato de amonio/titania

1. Se mezclan 37,26 kg de agua desmineralizada con 3,11 kg de NH_4VO_3 .

25 2. Se añaden 29,62 kg de una suspensión de TiO_2 molidos por perlas (LOI = 18% en peso de TiO_2) con agitación continua. La razón de $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{TiO}_2$ es de 0,58.

3 El pH se monitoriza y aumenta de manera continua.

30 4. El pH se ajusta con ácido nítrico concentrado en el intervalo de 4,0-4,3.

5. Tras unas pocas horas, el pH del líquido permanece constante y el líquido se deja con agitación constante durante al menos 24 horas. Sin embargo, el pH necesita ajuste cada 3 horas.

35 El líquido resultante tiene un color rojo y un límite de fluencia ($Q \sim 2-4$ Pa).

6. Se añaden 1,84 kg de etilamina (70% en agua) (o hasta pH $\sim 9,2-9,5$).

El líquido pasa a ser blanco marfil y muy fluido ($Q < 1$ y $\mu \sim 1$ mPas).

40 Bolsas filtrantes textiles hechas de fibras de vidrio recubiertas con Teflon® se impregnan con el líquido. Estas bolsas filtrantes son extremadamente hidrófobas y se necesitan cantidades considerables de tensioactivo para una impregnación satisfactoria.

45 7. Se añaden 1,96 kg de tensioactivo Softanol-90.

8. Se realizan pruebas de humectación añadiendo unas pocas gotas del líquido al material de bolsa filtrante.

Si las pruebas de humectación fallan, tiene que añadirse Softanol-90 adicional.

50

Ejemplo 2

Preparación de un líquido de impregnación que contiene paladio/vanadato de amonio/titania

55 En este ejemplo, se añaden 3635 ppm en peso de Pd por cantidad de titania en el líquido de impregnación al líquido de impregnación mediante las etapas descritas a continuación. El paladio estaba disponible como disolución acuosa de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ que contenía el 16,9% en peso de Pd.

60 1. Se calculó la cantidad deseada de Pd; $3635 \text{ ppm} * 4,64 * 10^3 \text{ g}/10^6 \text{ ppm} = 16,87 \text{ g de Pd}$
Una disolución al 16,9% en peso de Pd estaba disponible y se extrajeron 16,37 g de Pd/0,169 = 99,8 g de disolución.

2. Se diluyó la disolución de Pd con 3 kg de agua para dar una disolución de Pd que contenía el 0,54% en peso de Pd.

ES 2 713 694 T3

3. Entonces se preparó un líquido de impregnación mediante el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 1, con la excepción de que se han añadido 3 kg menos de agua al líquido de impregnación y que la suspensión molida por perlas contenían el 20,65% en peso de TiO_2 .
- 5 4. Se añadió toda la cantidad de la disolución de paladio preparada en la etapa 2 al líquido de impregnación preparado en la etapa 3 tras ajustes de pH con monoetilamina. Se añadió la disolución de Pd gota a gota por medio de un embudo. Durante la adición de la disolución de Pd, se agitó el líquido de manera continua.
- 10 5. Finalmente se añadió tensioactivo Softanol-90 y se realizó la prueba de humectación.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para preparar un filtro textil catalizado que comprende las etapas de
- 5 a) proporcionar un sustrato de filtro textil
- b) proporcionar un líquido de impregnación acuoso que comprende un hidrosol acuoso de uno o más compuestos precursores de metales catalizadores dispersados en nanopartículas de un portador de metal oxidico, un agente dispersante que comprende una o más aminas primarias y un tensioactivo;
- 10 c) impregnar el sustrato de filtro textil con el líquido de impregnación; y
- d) secar y activar térmicamente el sustrato de filtro textil impregnado a una temperatura inferior a 300°C para convertir el uno o más compuestos metálicos del precursor de catalizador en su forma catalíticamente activa.
- 15 2.- El método según la reivindicación 1, en el que la activación térmica del sustrato textil impregnado se realiza antes de o después de la instalación del sustrato textil impregnado en una unidad de filtración.
- 3.- El método según la reivindicación 1 o 2, en el que el sustrato de filtro textil consiste en fibras de vidrio tejidas o no tejidas recubiertas con un material polimérico.
- 20 4.- El método según la reivindicación 3, en el que el material polimérico consiste en politetrafluoroetileno.
- 5.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el uno o más compuestos precursores de metales catalizadores comprenden metavanadato de amonio, metatungstato de amonio, heptamolibdato de amonio, nitrato de paladio, hidrogenocarbonato de tetraaminoplatino(II) o mezclas de los mismos.
- 25 6.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la forma catalíticamente activa del uno o más compuestos precursores de metales catalizadores comprende uno o más de óxido de vanadio, óxido de tungsteno, óxido de molibdeno, paladio y platino en la forma oxidica y/o metálica.
- 30 7.- El método según la reivindicación 6, en el que la forma catalíticamente activa del uno o más compuestos precursores de metales catalizadores consiste en pentóxido de vanadio y paladio en forma metálica y/u oxidica.
- 35 8.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el portador de metal oxidico comprende óxidos de titanio, aluminio, cerio, circonio o mezclas y compuestos de los mismos.
- 9.- El método según la reivindicación 8, en el que el portador de metal oxidico consiste en nanopartículas de óxido de titanio con un tamaño de partícula de entre 10 y 150 nm.
- 40 10.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el agente dispersante comprende una amina primaria seleccionada de una o más del grupo que consiste en monometilamina, monoetilamina, monopropilamina y monobutilamina.
- 45 11.- El método según la reivindicación 10, en el que el agente dispersante consiste en monoetilamina.
- 12.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el agente dispersante se añade al líquido de impregnación en una cantidad que da como resultado un valor de pH por encima de 7 del líquido de impregnación.
- 50 13.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el sustrato textil catalizado comprende desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 8% en peso de material catalíticamente activo.
- 14.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el líquido de impregnación acuoso se prepara mediante las etapas de
- 55 i) añadir el uno o más compuestos precursores de metales catalizadores y el portador de metal oxidico a agua y añadir de manera continua un ácido al líquido para mantener el pH del líquido a un valor en el que la carga superficial del uno o más compuestos metálicos precursores de catalizador es negativa y el potencial Zeta del portador de metal oxidico es positivo;
- 60 ii) adsorber el uno o más compuestos precursores metálicos de catalizador sobre la superficie del portador de metal oxidico;
- 65 iii) añadir el agente dispersante al líquido así preparado en una cantidad para obtener un valor de pH por encima de 7 del líquido de impregnación así preparado; y posteriormente

iv) si están presentes paladio y/o platino en el líquido de impregnación, añadir una disolución que comprende una sal de paladio y/o platino al líquido de impregnación preparado en la etapa (iii).

5 15.- El método según la reivindicación 14, en el que el valor de pH en la etapa (i) y (ii) se mantiene entre 4,0 y 4,3.

16.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el uno o más compuestos metálicos precursores de catalizador son metavanadato de amonio y nitrato de paladio.

10 17.- Un sustrato de filtro textil catalizado preparado mediante un método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

18.- El sustrato de filtro textil catalizado según la reivindicación 17, en el que el sustrato de filtro textil está en forma de una bolsa filtrante.

15