(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 792 679**

(51) Int. Cl.:

| | |
|---|---|
| ***B01D 53/86*** | (2006.01) |
| ***B01D 53/94*** | (2006.01) |
| ***F01N 3/10*** | (2006.01) |
| ***F01N 3/20*** | (2006.01) |
| ***F01N 3/035*** | (2006.01) |
| ***B01J 35/00*** | (2006.01) |
| ***B01J 23/44*** | (2006.01) |
| ***B01J 23/648*** | (2006.01) |

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2015** **PCT/EP2015/055951**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016** **WO16150464**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2015** **E 15711178 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020** **EP 3271049**

(54) Título: **Filtro de bujía cerámico catalizado y método de limpieza de gases residuales o de escape de proceso**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
**11.11.2020**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**CASTELLINO, FRANCESCO y**
**PEDERSEN, LARS, STORM**

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 792 679 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

Filtro de bujía cerámico catalizado y método de limpieza de gases residuales o de escape de proceso

La presente invención se refiere a filtros de bujía cerámicos y a un método de limpieza de gases residuales o de escape de proceso. Más particularmente, la invención proporciona un filtro de bujía cerámico catalizado para la retirada de polvo y materia en partículas en un gas residual de proceso o un gas de escape de motor y componentes perjudiciales contenidos en estos gases. El filtro de bujía cerámico catalizado es en particular útil en la limpieza de gas de proceso o gas bruto de procesos industriales que implican combustión, como la producción de minerales, vidrio, cemento, incineración de residuos, o de calderas de carbón y motores.

Los filtros cerámicos en forma de bujías de filtro se usan en muchas industrias para la retirada de materia en partículas de los gases de proceso. Son uno de los tipos más eficientes de colectores de polvo disponibles y pueden alcanzar eficiencias de recogida superiores al 99 % para partículas. Los filtros se pueden fabricar de diversos materiales cerámicos que comprenden fibras cerámicas hechas de silicatos alcalinos y alcalinotérreos, o aluminosilicatos.

La alta eficiencia de retirada de partículas de filtros de bujía cerámicos se debe en parte a la torta de polvo formada sobre las superficies del filtro de bujía y se debe en parte a la composición y porosidad del filtro de bujía. Para proporcionar actividad de filtración suficiente y una caída de presión baja aceptable sobre el filtro, los filtros de bujía cerámicos convencionales tienen una porosidad de entre 70 y 90 %. El espesor de pared de los filtros debe estar en el intervalo de 10-20 mm para estabilidad y resistencia mecánica suficientes.

El gas de proceso que contiene partículas contiene muy frecuentemente una pluralidad de contaminantes, por ejemplo $NO_x$, compuestos orgánicos volátiles (COV), $SO_2$, CO, $NH_3$, dioxinas y furanos, en concentraciones que se tienen que reducir dependiendo de la legislación local. Para este fin, están disponibles varios métodos convencionales.

La disminución de contaminantes gaseosos como $NO_x$, VOC, dioxinas y furanos se puede llevar a cabo eficazmente por contacto con un catalizador. En particular, se usan comúnmente catalizadores basados en óxido de vanadio para la reducción de $NO_x$ por reducción selectiva de $NO_x$ con $NH_3$ en aplicaciones estacionarias y automotoras.

Este catalizador es activo tanto en la retirada de hidrocarburos (VOC) y de NOx por oxidación combinada como la reacción RCS con NH3.

También se conoce que el óxido de vanadio es un catalizador activo de la oxidación. En comparación con los catalizadores de metales preciosos, como el catalizador de Pd, el catalizador de óxido de vanadio es menos selectivo en la formación de $CO_2$ y se producen algunas cantidades de CO durante las reacciones de oxidación. El CO no se puede oxidar a $CO_2$ a una velocidad de reacción factible por contacto con el catalizador de óxido de vanadio, pero requiere la presencia de un catalizador de metal noble, por ejemplo Pd.

El documento de patente WO 98/03249 desvela un dispositivo de limpieza de gas de combustión que comprende una estructura porosa de filtro con una primera y una segunda cara donde los poros de la estructura porosa forman conductos para el gas de combustión entre dicha primera y segunda caras y que comprende en conjunto un material de catalizador para la reducción catalítica selectiva de NOx en presencia de amoniaco. Este material de catalizador se aplica sobre la superficie de los conductos. Por este documento se obtiene una retirada mejorada de NOx.

El documento de patente WO 2014/063738 se refiere a un método de limpieza de un gas residual que contiene dióxido de azufre por la oxidación selectiva de monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles en el gas residual con formación reducida de trióxido de azufre que comprende la etapa de poner en contacto el gas residual con un catalizador de oxidación que consiste en paladio y óxido de vanadio soportado sobre un vehículo.

El documento de patente EP 1493484 desvela un proceso y filtro para la purificación catalítica de gas de escape de un motor diésel pasando el gas de escape a través de un filtro de flujo de pared provisto de material que es catalíticamente activo en la reducción de óxidos de nitrógeno en nitrógeno y la oxidación de compuestos carbonáceos a dióxido de carbono y agua. El filtro de flujo de pared se prepara de carburo de silicio y se provee de una capa de dióxido de titanio sobre su superficie y en donde el material activo catalítico comprende óxidos de vanadio, tungsteno y paladio metálico.

Los presentes inventores han encontrado que cuando la superficie interna, es decir, la cara del permeado o la porción de la pared orientada hacia la cara de permeado, de un filtro de bujía catalizado de óxido de vanadio se provee de una cantidad muy pequeña de paladio da como resultado un menor deslizamiento de amoniaco y monóxido de carbono del filtro.

Conforme a este hallazgo, la presente invención proporciona un filtro de bujía cerámico adecuado para la retirada de materia en partículas en forma de hollín, ceniza, metales y compuestos metálicos, junto con hidrocarburos y óxidos de nitrógeno que están presentes en gas residual de proceso o gas de escape de motor, el filtro comprende un catalizador combinado de RCS y de oxidación que comprende un óxido de vanadio y titania dispuestos al menos sobre la cara de dispersión y/o dentro de la pared del filtro, caracterizado por que un catalizador que comprende paladio está dispuesto sobre la cara de permeación del filtro y/o dentro de la pared del filtro orientada hacia la cara de permeación.

Los términos "cara de dispersión" y "cara de permeado", como se usa en el presente documento, se refieren a la cara de flujo del filtro orientada hacia el gas de escape no filtrado y a la cara de flujo orientada hacia el gas residual o de escape filtrado, respectivamente.

La invención proporciona además un método para la retirada de materia en partículas en forma de hollín, cenizas, metales y compuestos metálicos, junto con hidrocarburos y óxidos de nitrógeno que están presentes en gas residual de proceso o gas de escape de motor, que comprende las etapas de

proporcionar un gas residual de proceso o gas de escape de motor que contiene un reductor nitrogenado o añadir el reductor nitrogenado a gas residual o de escape de proceso;

pasar el gas residual o de escape a un filtro de bujía cerámico y capturar la materia en partículas sobre la cara de dispersión del filtro;

reducir las cantidades de hollín en la materia en partículas capturada sobre la cara de dispersión del filtro y reducir las cantidades de hidrocarburos en el gas residual o de escape por oxidación y reducir las cantidades de óxidos de nitrógeno por reducción catalítica selectiva (RCS) de los óxidos de nitrógeno con el reductor nitrogenado en contacto con una RCS combinada y catalizador de oxidación que comprende un óxido de vanadio y titania y que está dispuesto sobre la cara de dispersión y/o dentro de la pared del filtro, caracterizado por

pasar el gas a través de la pared del filtro y reducir las cantidades de monóxido de carbono y amoniaco en el gas que pasa a través de la pared del filtro por contacto con un catalizador que comprende paladio dispuesto sobre la cara de permeación del filtro y/o dentro de la pared del filtro orientada hacia la cara de permeación.

Se prefiere además que el catalizador que comprende paladio comprenda además un óxido de vanadio y titania.

El término "un óxido de vanadio" u "óxido de vanadio" se refiere a:

Óxido de vanadio (II) (monóxido de vanadio), VO; u

óxido de vanadio (III) (sesquióxido o trióxido de vanadio), $V_2O_3$; u

óxido de vanadio (IV) (dióxido de vanadio), $VO_2$; u

óxido de vanadio (V) (pentóxido de vanadio), $V_2O_5$.

Preferentemente, el óxido de vanadio para su uso en la invención comprende o consiste en óxido de vanadio (V) (pentóxido de vanadio), $V_2O_5$.

El término "titania" se refiere a dióxido de titanio ($TiO_2$).

La forma catalíticamente activa de paladio es paladio en la forma metálica y/u oxídica.

La abreviatura V/Ti y Pd/V/Ti debe significar un catalizador que consiste en un óxido de vanadio y titania y un catalizador que consiste en paladio, un óxido de vanadio y titania, respectivamente.

También se prefiere que el catalizador de óxido de vanadio/titania esté disperso adicionalmente sobre la cara de permeación del filtro junto con el catalizador que comprende paladio.

Preferentemente, el catalizador que comprende paladio contiene paladio en una cantidad de entre 20 y 1000 ppm/peso del filtro.

Estos catalizadores se prefieren por los siguientes motivos. El catalizador Pd/V/Ti tiene i) funcionalidad doble (retirada de NOx y retirada de COV, compuestos orgánicos volátiles); ii) una tolerancia a S; y iii) una menor actividad de oxidación de $SO_2$ en comparación con otras composiciones de catalizador, por ejemplo catalizadores basados en Pd.

Como un ejemplo, cuando se pasa gas de proceso que contiene amoniaco y COV a través de la cara de dispersión del cargada con un catalizador basado en óxido de vanadio, se retira amoniaco por $NH_3$-RCS de NOx del gas antes de su contacto con la cara de permeación. Se forma cierta cantidad de CO después del contacto directo con el catalizador V/Ti durante el paso a través de la cara de dispersión por oxidación incompleta de COV. Cargando solo la cara de permeación y/o la pared del filtro con un catalizador de Pd o un catalizador Pd/V/Ti, el CO y una cantidad residual de COV se oxida entonces eficazmente a $CO_2$. De esta forma se puede lograr una carga mínima del caro paladio dentro de la pared y/o sobre la cara de permeación del filtro.

Como ventaja adicional, cuando se emplea un catalizador Pd/V/Ti, las bujías del filtro catalizado son resistentes al azufre, es decir, no se someten a desactivación por azufre. El catalizador Pd/V/Ti reduce adicionalmente la cantidad de $SO_3$ formada por oxidación de $SO_2$. Si también está presente $H_2S$ en el gas de proceso que entra en el filtro, también se oxidará a $SO_2$ sobre tanto el catalizador V/Ti como Pd/V/Ti.

En el caso de filtros cerámicos de alta temperatura, se pueden usar varios tipos de fibras para su producción. Estos pueden estar constituidos, por ejemplo, por fibras de sílice-aluminato, calcio-magnesio-silicatos, calcio-silicatos, o una mezcla de las mismas.

Otras fibras cerámicas preferidas comprenden fibras biosolubles seleccionadas del grupo de calcio-magnesio-silicatos.

El material catalíticamente activo se aplica sobre el filtro cerámico impregnando la cara de dispersión y la pared del filtro con una suspensión que contiene el material catalíticamente activo en forma de micropartículas de titania y los precursores de los materiales activos, es decir, sales de vanadio, y la cara de permeado con una disolución de una sal de paladio o una suspensión de micropartículas de titania y sales de vanadio y paladio. Una vez impregnado, el filtro se seca posteriormente y se calienta hasta la temperatura requerida para la descomposición de todos los precursores y la activación del catalizador.

**EJEMPLO 1**

El siguiente ejemplo ilustra el rendimiento que se puede obtener con un filtro de bujía cerámico preparado a partir de filtros de calcio-magnesio-silicato con una longitud de 3 m y un espesor de pared de 20 mm. El filtro se recubrió dentro de la pared con el catalizador V/Ti que contenía 1,26 % en peso de V y 2,36 % en peso de Ti calculado basado en el peso total del filtro. La porosidad del filtro recubierto fue 83 %. El filtro se probó en la oxidación de tolueno en un gas de entrada que contenía 40 ppm, tolueno seco, 19 % vol. de $O_2$, 8 % vol. de $H_2O$.

Oxidación de tolueno sobre un filtro recubierto con V/Ti

| Temp. | Vel. cara | Conversión | CO, salida |
|---|---|---|---|
| | | de tolueno | |
| ºC | m/min | % | ppm, húmedo |
| 220 | 1,28 | 96 | 16 |
| 240 | 1,34 | 98 | 35 |

Como es evidente de la tabla anterior, el 85 % del tolueno se convirtió a 240 ºC. La emisión de CO a la misma temperatura fue igual a 35 ppm, húmedo.

**EJEMPLO 2**

El siguiente ejemplo ilustra el rendimiento de oxidación de CO del filtro de bujía cerámico del Ejemplo 1, pero recubierto adicionalmente con 36 ppm de Pd. Las pruebas se realizaron con un gas que contenía aproximadamente 150 ppm, CO húmedo, 19 % de $O_2$ y 8 % de $H_2O$.

| Temp. | Vel. cara | CO, entrada | CO, salida | Conversión |
|---|---|---|---|---|
| | | | | de CO |
| ºC | m/min | ppm, húmedo | ppm, húmedo | % |
| 220 | 1,28 | 148 | 36,5 | 75 |
| 240 | 1,35 | 157 | 4 | 97 |

A 240 ºC, se oxidó el 97 % del CO a $CO_2$.

Combinando el rendimiento del filtro de bujía cerámico informado en el EJEMPLO 1 y EJEMPLO 2, es posible llegar a la conclusión de que solo se emite 1 ppm de CO por un filtro de bujía catalizado con un catalizador V/Ti sobre la cara de dispersión y un catalizador Pd/V/Ti sobre la cara de permeación.

**REIVINDICACIONES**

1. Una filtro de bujía cerámico adecuado para la retirada de materia en partículas en forma de hollín, cenizas, metales y compuestos metálicos, junto con hidrocarburos y óxidos de nitrógeno que están presentes en gas residual de proceso o gas de escape de motor, el filtro comprende un catalizador combinado de RCS y de oxidación que comprende un óxido de vanadio y titania dispuesto al menos sobre la cara de dispersión y/o dentro de la pared del filtro, caracterizado por que

un catalizador que comprende paladio está dispuesto sobre la cara de permeación del filtro y/o dentro de la pared del filtro orientada hacia la cara de permeación.

2. El filtro de bujía cerámico de la reivindicación 1, en donde el catalizador que comprende paladio comprende además un óxido de vanadio y titania.

3. El filtro de bujía cerámico de la reivindicación 1 o 2, en donde el catalizador que comprende paladio contiene paladio en una cantidad de entre 20 y 1000 ppm por peso del filtro.

4. El filtro de bujía cerámico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material cerámico del filtro se selecciona del grupo de fibras de sílice-aluminato, calcio-magnesio-silicatos, calcio-silicatos, o una mezcla de las mismas.

5. El filtro de bujía cerámico según la reivindicación 4, en donde el material cerámico del filtro consiste en fibras biosolubles seleccionadas del grupo de calcio-magnesio-silicatos.

6. Un método para la retirada de materia en partículas en forma de hollín, cenizas, metales y compuestos metálicos, junto con hidrocarburos y óxidos de nitrógeno que están presentes en gas residual de proceso o gas de escape de motor, que comprende las etapas de proporcionar un gas residual de proceso o gas de escape de motor que contiene un reductor nitrogenado o añadir el reductor nitrogenado al gas residual o de escape de proceso;

pasar el gas residual o de escape a un filtro de bujía cerámico y capturar la materia en partículas sobre la cara de dispersión del filtro;

reducir las cantidades de hollín en la materia en partículas capturada sobre la cara de dispersión del filtro y reducir las cantidades de hidrocarburos en el gas residual o de escape por oxidación y reducir las cantidades de óxidos de nitrógeno por reducción catalítica selectiva (RCS) de los óxidos de nitrógeno con el reductor nitrogenado en contacto con un catalizador combinado de RCS y de oxidación que comprende un óxido de vanadio y titania y que está dispuesto sobre la cara de dispersión y/o dentro de la pared del filtro, caracterizado por

pasar el gas a través de la pared del filtro y reducir las cantidades de monóxido de carbono y amoniaco en el gas que pasa a través de la pared del filtro por contacto con un catalizador que comprende paladio dispuesto sobre la cara de permeación del filtro y/o dentro de la pared del filtro orientada hacia la cara de permeación.

7. El método según la reivindicación 6, en donde el catalizador que comprende paladio comprende además un óxido de vanadio y titania.

8. El método según la reivindicación 6 o 7, en donde el catalizador que comprende paladio contiene paladio en una cantidad de entre 20 y 1000 ppm por peso del filtro.

9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde el material cerámico del filtro se selecciona de fibras de sílice-aluminato, calcio-magnesio-silicatos, calcio-silicatos, o mezclas de las mismas.

10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde el material cerámico del filtro comprende fibras biosolubles seleccionadas del grupo de calcio-magnesio-silicatos.