



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 221 782**

② Número de solicitud: 200202334

⑤ Int. Cl.7: **B32B 3/12**
C01B 31/08

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **10.10.2002**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.2005**

Fecha de la concesión: **29.09.2005**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2005**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.12.2005

⑦ Titular/es: **Universidad de Cádiz**
c/ Ancha, 16
11001 Cádiz, ES

⑦ Inventor/es: **Rodríguez-Izquierdo Gil, José María;**
Vidal Muñoz, Hilario;
Gatica Casas, José Manuel;
Sánchez Vivat, Daniel y
Cordon Rodríguez, Ana María

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Soportes monolíticos de base carbonosa y un procedimiento para su preparación.**

⑦ Resumen:

Soportes monolíticos de base carbonosa y un procedimiento para su preparación.

Monolitos de composición rica en carbón preparados por un método análogo al empleado con pastas de tipo cerámico. Estos monolitos a base de carbón pueden emplearse como soportes de fases activas en catálisis medioambiental como las utilizadas en el control de las emisiones de gases contaminantes derivados de procesos de combustión.

La invención comprende la obtención de una pasta de composición rica en carbón, capaz de ser extruída y la preparación de monolitos de base carbonosa empleando un método normalmente utilizado para pastas cerámicas. Los monolitos de carbón obtenidos son excelentes potenciales soportes para la catálisis medioambiental al combinar las interesantes propiedades intrínsecas del carbón (alta inercia química y capacidad de adsorción) con su bondad para lograr altas dispersiones de las fases típicamente activas en reacciones de descontaminación.

ES 2 221 782 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Soportes monolíticos de base carbonosa.

Dominio de la técnica

La invención es de aplicación en el desarrollo comercial de filtros y catalizadores monolíticos de carbón utilizados para la depuración de gases contaminantes generados en las actividades industriales que impliquen procesos de combustión.

Estado anterior de la técnica

Los catalizadores en forma de monolitos con estructura de panal de abeja de celdas cuadradas se han venido utilizando para el control de las emisiones contaminantes de fuentes originadas por la quema de combustibles fósiles para su transformación energética (eléctrica, motriz y automoción) en instalaciones fijas o móviles (ver, por ejemplo, Jannsen, F.J. en Handbook of Heterogeneous Catalysis Vol. 4; G. Ertl, H. Knözinger y J. Weitkamp, editores; pág. 1633; Wiley-CCH, Alemania, 1997). La depuración de los gases de combustión ha sido la estrategia mayoritariamente empleada para satisfacer la legislación que regula los límites de sustancias como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos inquemados que pueden ser vertidas al aire. En la actualidad, se comercializan catalizadores que incorporan metales nobles (rodio, platino, paladio) y óxidos de elementos como vanadio, cromo, cobre o titanio, entre otros. Estos elementos son capaces de catalizar la transformación de las sustancias contaminantes hasta otras de menor toxicidad, o reducir su concentración hasta los límites de tolerancia. Normalmente, los componentes activos se depositan sobre soportes con el objeto de obtener fases bien dispersas que mantengan una gran accesibilidad a las sustancias a depurar.

En relación con los soportes, y frente a otros diseños más convencionales como los basados en lechos de partículas, las estructuras monolíticas longitudinales se caracterizan por una mínima caída de presión en caudales gaseosos con alta velocidad espacial, elevando las prestaciones de los catalizadores. Adicionalmente, los diseños monolíticos minimizan los requerimientos de peso y espacio para los filtros y convertidores catalíticos. Se dispone en la actualidad de la tecnología necesaria para la fabricación de monolitos cerámicos y metálicos, y este tipo de productos vienen siendo fabricados por diversas casas comerciales. En el caso de los monolitos metálicos, las excelentes propiedades mecánicas de los aceros inoxidable empleados permiten obtener el diseño requerido a partir de la unión de láminas delgadas (en torno a 0,05 mm de espesor) planas y corrugadas. En el caso de los materiales cerámicos, se pueden obtener monolitos a partir de la extrusión de pastas que contienen una composición típica de 14% p/p MgO, 36% p/p Al₂O₃ y 50% SiO₂.

Diversas investigaciones han puesto de manifiesto el interés de utilizar carbón como material base para construir catalizadores monolíticos con o sin fase activa depositada (ver, por ejemplo, Schlögl, R. en Handbook of Heterogeneous Catalysis Vol. 1; G. Ertl, H. Knözinger y J. Weitkamp, editores; pág. 138; Wiley-CCH, Alemania, 1997). La textura de los materiales carbonosos permiten de un lado, su utilización en procesos de adsorción selectiva, y de otro facilitan la dispersión de fases activas de acuerdo con la posibilidad de obtener altas áreas superficiales. De forma particular, el carbón presenta interesantes propiedades en

relación con los procesos de eliminación de óxidos de nitrógeno al mostrarse insensible a metales pesados como plomo y mercurio presentes en los efluentes gaseosos a depurar. Adicionalmente, las superficies de materiales carbonosos exhiben una alta capacidad para auto-regenerarse en ambientes oxidantes y reductores, por lo que evitan la destrucción del catalizador debido a los cambios de composición de los gases generados en la combustión. Por último, y desde un punto de vista tecnológico, el carbón es relativamente barato y puede obtenerse en grandes cantidades.

No obstante, las propiedades plásticas del carbón no son adecuadas para su extrusión, por lo que la obtención de monolíticos elaborados fundamentalmente con este material es una tarea complicada. En la actualidad, los catalizadores que contienen carbón se preparan en forma de lechos de material pulverizado o granulado. En esta misma línea, es significativo que ninguna empresa española tenga en sus catálogos monolitos fabricados con este material.

Por tanto, es de interés obtener soportes monolíticos de carbón en forma de panal de abeja para el desarrollo comercial de filtros y catalizadores relacionados con los sistemas anticontaminación.

Explicación de la invención

La invención comprende el desarrollo de una metodología que permite la obtención de monolitos de carbón en forma de panal de abeja. Estos monolitos permiten el desarrollo comercial posterior de catalizadores y filtros, con o sin la incorporación de fases activas.

Los monolitos son rectangulares, y sus dimensiones, la geometría de la sección, el número de celdas, la disposición de éstas, el grosor de las paredes y la superficie hueca, en sección, de cada celda longitudinal, dependen de la boquilla y la máquina extrusora empleadas.

Los monolitos se obtienen mediante la extrusión de una pasta mayoritariamente constituida por carbón. Las características plásticas del carbón hacen que la etapa de extrusión no conduzca a resultados satisfactorios si no se satisfacen ciertas propiedades reológicas (plasticidad, tixotropía, densidad, exudación, segregación de fases sólido/líquido, etc.). En el caso del carbón es necesario incorporar aditivos (aglomerantes, emulsionantes, plastificantes, lubricantes, etc.) que hagan viable la extrusión de la mezcla.

La metodología propuesta implica la medida de una serie de parámetros característicos de la pasta en relación únicamente a sus propiedades plásticas; esto es, relacionados con el porcentaje de humedad que esta posee. Las medidas de la plasticidad de los materiales cerámicos están basados en los trabajos de Atterberg y Casagrande (ver, por ejemplo, Gippini, E. en Pastas Cerámicas; pág. 48; Sociedad Española de Cerámica, España, 1979).

El Límite líquido (LL) es el punto de paso del estado líquido al plástico, y se mide por la cantidad de agua que el material contiene en el momento en que se pierde la fluidez de un líquido denso. Se expresa como porcentaje en peso (%) de contenido en humedad. Para calcularlo se hace uso de una cuchara Casagrande. El procedimiento de trabajo está normalizado y sus especificaciones quedan recogidas en la norma UNE 103-103-94.

El límite plástico (LP) es el punto de paso del estado plástico al semi-sólido, y se mide por la cantidad de agua que contiene un material en el momento en el

que pierde la plasticidad y deja de ser moldeable. Se expresa como porcentaje en peso (%) de contenido en humedad. Para su cálculo se sigue el procedimiento normalizado UNE 103-104-93.

El índice de plasticidad (IP) se define como la diferencia entre el límite líquido y el límite plástico:

$$IP = LL - LP$$

De acuerdo con los estudios de Casagrande (ver, por ejemplo, Gippini, E. en *Pastas Cerámicas*; pág. 52; Sociedad Española de Cerámica, España, 1979), cualquier pasta de composición cerámica cuyo límite líquido quede comprendido entre el 40-60%, y, simultáneamente, el índice de plasticidad quede comprendido entre el 10-30%, es adecuada para la extrusión. Nuestra metodología extiende la validez de este procedimiento desarrollado para pastas cerámicas al caso de pastas fundamentalmente compuestas por carbón. Este método, permite, por tanto, obtener monolitos de material carbonoso mediante procedimientos de extrusión.

La metodología aquí descrita es aplicable a carbones activos y carbones coquizables. En el caso de estos últimos, es necesario incluir una etapa final de carbonización y activación, tras la etapa común de secado del monolito en verde. El proceso de carbonización permite: (1) Eliminar los residuos contenidos en el carbón natural y los aditivos agregados para el proceso de extrusión; y (2) dota al soporte monolítico de unas buenas propiedades mecánicas, de las que carece tras la etapa de secado. En relación con la activación, esta etapa dota al carbón de unas propiedades texturales (fundamentalmente, crea una distribución de poros) que le permiten su utilización como adsorbente específico y soporte de fases activas muy dispersas.

Esta metodología es válida, incluso, para mezclas de carbón-arcilla con contenido en carbón superior al 80%. A estas mezclas, y dependiendo de la naturaleza tanto del carbón como de la arcilla, se le añaden diferentes cantidades de aditivos comprendidas entre 0,2-3,5 g de metil-celulosa; 1,5-5,5 g de glicerina; hasta 2 g de estearato de aluminio; y hasta 3 g de fosfato de aluminio diluido en ácido o-fosfórico en cantidades comprendidas entre 5-75 ml (todas las cantidades se refieren a 100 g de la mezcla carbón-arcilla).

Los soportes monolíticos obtenidos mediante el procedimiento descrito son útiles como soportes de fases activas en catálisis medioambiental. Estos soportes monolíticos son por tanto de aplicación en la fabricación de filtros y catalizadores para el control

de emisiones atmosféricas contaminantes.

Modo de realización de la invención

Ejemplos de preparación de pastas carbonosas que permiten su extrusión

Ejemplo 1

Empleando como elemento mayoritario carbón activo, se ha formulado una pasta que, cumpliendo los requerimientos recogidos en el Apartado de Explicación de la invención, posee buenas propiedades para su extrusión. En la elaboración de esta pasta se han empleado 90 g de carbón activo en polvo comercial, y 10 g de una arcilla que posee como propiedades plásticas un Límite Líquido del 65%, un Límite Plástico del 27% y por tanto un Índice de Plasticidad del 38%. A esta mezcla se le añadieron los siguientes aditivos en las siguientes cantidades: 0,5 g de metil-celulosa; 4,3 ml de glicerina; 1 g de estearato de aluminio; y 2,5 g de fosfato de aluminio diluidos en 70 ml de ácido o-fosfórico. Las propiedades plásticas resultaron ser 44% de Límite Líquido y 11% de Índice de Plasticidad.

Tras la etapa de extrusión se llevó a cabo la etapa de secado a 80°C empleando una estufa.

Ejemplo 2

Cumpliendo los requerimientos recogidos en el Apartado de Explicación de la invención, se formuló una pasta compuesta por 90 g de un carbón natural coquizable (con las características: 75% de fase vitrinita, 30% de volátiles, y menos del 6% de cenizas), y 10 g de arcilla que posee como propiedades plásticas un Límite Líquido del 65%, un Límite Plástico del 27% y por tanto un Índice de Plasticidad del 38%. A esta base se le añadieron los siguientes aditivos en las siguientes cantidades: 2 g de metil-celulosa; 2,4 ml de glicerina; y 0,3 g de fosfato de aluminio diluidos en 10 ml de ácido o-fosfórico. Sus propiedades plásticas resultaron ser 47% de Límite Líquido y 24% de Índice de Plasticidad.

Tras la etapa de extrusión se llevó a cabo el secado a 80°C empleando una estufa. En este caso, y tras la etapa de secado, se realizaron los procesos de carbonización (mediante calentamiento a 850°C, durante 30 minutos, en atmósfera inerte de argón), y activación (mediante calentamiento a 890°C, durante 150 minutos, en atmósfera de argón saturado con vapor de agua a 90°C), a fin de dotar al soporte monolítico de buenas propiedades mecánicas y texturales.

Las propiedades texturales del monolito obtenido (área superficial específica BET igual a 411 m²/g) resultaron ser ideales para la deposición de fases catalíticas o utilización como agente selectivo para la adsorción.

REIVINDICACIONES

1. Soportes monolíticos de base carbonosa, **caracterizados** porque se obtienen mediante la extrusión de una pasta mayoritariamente compuesta de carbón.

2. Soportes monolíticos de base carbonosa, según reivindicación 1, **caracterizados** porque su composición se basa en mezclas de carbón-arcilla.

3. Soportes monolíticos de base carbonosa, según reivindicaciones 1 y 2, **caracterizados** porque su contenido de carbón es superior al 80%.

4. Soportes monolíticos de base carbonosa, según reivindicaciones 1, 2 y 3, **caracterizados** porque dependiendo de la naturaleza tanto del carbón como de la arcilla, se le añaden diferentes cantidades de aditivos comprendidas entre 0,2-3,5% de metil-celulosa; 1,5-5,5% de glicerina; hasta 2% de estearato de aluminio; y hasta 3% de fosfato de aluminio diluido en ácido o-fosfórico en concentraciones comprendidas entre 0,05-0,35 M (todos los porcentajes se refieren a la mezcla carbón-arcilla).

5. Soportes monolíticos de base carbonosa, según

reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** por estar contruidos en forma de panal de abeja.

6. Procedimiento para la fabricación de soportes monolíticos de base carbonosa, según reivindicaciones 1 a 5, que comprende la aplicación a pastas carbonosas de la metodología desarrollada para pastas cerámicas.

7. Soportes monolíticos de base carbonosa, según reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados** porque para su fabricación se emplea una metodología definida para pastas cerámicas siguiendo los procedimientos recogidos en las normas UNE 103-103-94 y UNE 103-104-93.

8. Uso de soportes monolíticos de base carbonosa, según reivindicaciones 1 a 5, para el control de emisiones atmosféricas contaminantes.

9. Uso de soportes monolíticos de base carbonosa, según reivindicaciones 1 a 5, para la fabricación de filtros y catalizadores.

10. Uso de soportes monolíticos de base carbonosa, según reivindicaciones 1 a 5, como soportes de fases activas en catálisis medioambiental.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 221 782

② Nº de solicitud: 200202334

③ Fecha de presentación de la solicitud: 10.10.2002

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: B32B 3/12, C01B 31/08, B29C 47/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4518704 A (YOSHIKATSU OKABAYASHI et al.) 21.05.1985, todo el documento.	1-3,5-6, 8-9
X	EP 0492081 A (CORNING INCORPORATED) 01.07.1992, todo el documento.	1-3,5,8
X	US 6284705 B (MINWOO PARK et al.) 04.09.2001, todo el documento.	1-2,5,8-9
X	US 20020103081 A (THOMAS WOLFF) 01.08.2002, todo el documento.	1-2,5,9

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

26.11.2004

Examinador

A. Amaro Roldán

Página

1/1