



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 356 459**

② Número de solicitud: 200901897

⑤ Int. Cl.:  
**B01J 23/46** (2006.01)  
**B01J 23/10** (2006.01)  
**B01D 53/56** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **23.09.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **08.04.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**08.04.2011**

⑰ Solicitante/s: **Universidad de Alicante  
Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n  
03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES**

⑱ Inventor/es: **Parres Esclapez, Sonia;  
Bueno López, Agustín;  
Illán Gómez, María José y  
Salinas Martínez de Lecea, Concepción**

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Sistema catalíticos de rodio y óxido de cerio modificado para la descomposición de  $N_2O$  en  $N_2$  y  $O_2$ .**

㉑ Resumen:

Sistemas catalíticos de rodio y óxido de cerio modificado para la descomposición de  $N_2O$  en  $N_2$  y  $O_2$ .

La presente invención describe un sistema catalítico que comprende una fase activa de rodio soportado sobre un óxido mixto de cerio y de uno o más metales seleccionados de los grupos de los metales de transición y transición interna por ejemplo Pr, La, Zr, Y, Th o Sm y un soporte, tal como alúmina. La invención describe asimismo un procedimiento de obtención del sistema catalítico, y el empleo del mismo para la eliminación y/o reducción del contenido en  $N_2O$  de un gas que lo comprende, por ejemplo un efluente proveniente de una fuente antropogénica como la industria o un motor diésel.

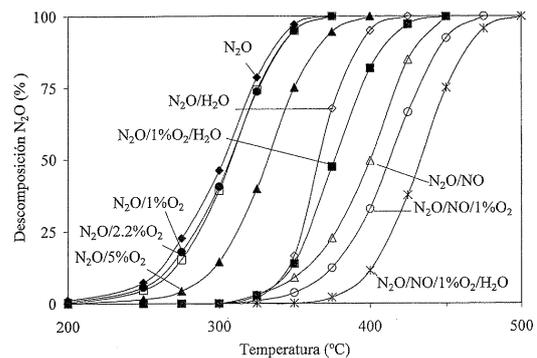


Figura 1

ES 2 356 459 A1

## DESCRIPCIÓN

Sistemas catalíticos de rodio y óxido de cerio modificado para la descomposición de  $N_2O$  en  $N_2$  y  $O_2$ .

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a nuevos sistemas catalíticos, eficientes y estables, útiles para la eliminación del óxido nitroso, por descomposición en oxígeno y nitrógeno, de gases efluentes procedentes de la industria, de plantas de combustión o de las emisiones de vehículos. Este tipo de efluentes se caracterizan por contener óxido nitroso diluido (típicamente 500-5000 ppm), relativamente baja temperatura (<525°C) y presencia de gases inhibidores.

**Antecedentes de la invención**

El óxido nitroso ( $N_2O$ ) es un compuesto gaseoso perjudicial para el medioambiente, que contribuye a la destrucción de la capa de ozono así como al calentamiento global del planeta, siendo en este aspecto mucho más dañino que el  $CO_2$ . Las emisiones de  $N_2O$  a la atmósfera debido a actividades humanas proceden principalmente de las plantas de producción de ácido nítrico y adípico (producto intermedio en la fabricación de polímeros de nylon), combustión de biomasa y combustibles de origen fósil, actividades agrícolas y vehículos. En el caso de los vehículos, el  $N_2O$  es generado como consecuencia de las medidas de control introducidas para la eliminación de otros contaminantes, como los catalizadores de tres vías utilizados en vehículos con motor de gasolina para eliminar NO, CO e hidrocarburos. En este tipo de sistemas catalíticos, la emisión de  $N_2O$  se ha relacionado con el envejecimiento del catalizador.

Se calcula que la cantidad de  $N_2O$  en la atmósfera, cuya vida media es de 150 años, aumenta en aproximadamente un 0,2% al año, por lo que existe la necesidad de desarrollar métodos para su eliminación y/o emisión controlada.

Uno de los métodos propuestos consiste en la eliminación de  $N_2O$  mediante su descomposición en oxígeno ( $O_2$ ) y nitrógeno ( $N_2$ ) molecular. El principal inconveniente de esta descomposición es que requiere temperaturas superiores a 625°C para que ocurra espontáneamente. Sin embargo, se puede descomponer la molécula a menor temperatura empleando un catalizador adecuado. Se han descrito en la literatura numerosos estudios sobre el mecanismo de descomposición de  $N_2O$  así como diversos catalizadores soportados o no soportados útiles para disminuir la temperatura de descomposición.

Se han estudiado numerosos catalizadores para descomponer  $N_2O$ , entre los que se incluyen metales no soportados y soportados, óxidos puros y mixtos y zeolitas [Kapteijn *et al. Appl. Catal. B* 9 (1996) 25]. Entre estos catalizadores se encuentran los sistemas que contienen metales como Pt, Pd, Ag, Au y Ge, activos a temperaturas superiores a 375°C o los catalizadores de óxido mixto que contienen un primer óxido de Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Zn sobre un soporte de óxido metálico como MgO, CaO, ZnO,  $TiO_2$ ,  $MoO_3-CoO-Al_2O_3$ ,  $ZnO-Al_2O_3$  o  $TiO_2-MgO$ , entre otros. Asimismo se han desarrollado otros catalizadores soportados, como por ejemplo el catalizador de óxido de níquel y óxido de cobalto sobre un sustrato de zirconio, el catalizador de Fe soportado sobre zirconia, o mezclas de Fe y un segundo metal, seleccionado entre Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Mn, La y Ce, soportadas sobre zirconia. También se han descrito en la literatura catalizadores de Rh soportado sobre diversos sustratos, como por ejemplo óxidos de cerio o cerio-zirconio [Imamura *et al. J. Mol. Catal. A* 139 (1999) 55], y más recientemente se han publicado estudios realizados en relación con aspectos de los catalizadores de Rh soportados sobre óxido de cerio modificado con La o Pr [Bueno *et al. J. Catal.* 244 (2006) 102] tales como el efecto de la temperatura de calcinación del soporte de óxido de cerio modificado sobre la actividad catalítica.

En general, la actividad de la mayoría de estos catalizadores se ha estudiado mediante ensayos en laboratorio, en los se emplea una corriente de gases artificial compuesta de  $N_2O$  diluido en un gas inerte y, ocasionalmente, introduciendo también  $O_2$ . Sin embargo, es habitual que en corrientes de gases reales, el  $N_2O$  se encuentre acompañado de otros gases como  $O_2$ , NOx, y/o  $H_2O$ , y muchos de los catalizadores mencionados sufren una importante inhibición al emplearse en presencia de dichos gases, lo que imposibilita su implantación a escala real [Centi *et al. ChemTech* 29 (1999) 48, Kapteijn *et al. Appl. Catal. B* 9 (1996) 25].

Por tanto, a la vista de lo expuesto, existe la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar un catalizador que sea activo, eficaz y estable en condiciones reales de funcionamiento a nivel industrial, capaz de reducir el contenido de  $N_2O$  de efluentes gaseosos procedentes de una fuente emisora real, como la industria o un proceso de combustión.

**Breve descripción de las figuras**

Figura 1: Muestra la conversión de  $N_2O$  (en  $N_2$  y  $O_2$ ) a distintas temperaturas en ensayos realizados en el laboratorio empleando el sistema catalítico 0.2%Rh/49.9% $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_x$  ( $x \leq 2$ )/49.9% $\gamma-Al_2O_3$ , una velocidad espacial de 30000  $h^{-1}$  y mezclas de gases que contienen uno o más de los siguientes componentes: 1000 ppm  $N_2O$ ; 1, 2.2 o 5%  $O_2$ ; 1000 ppm NO; 2.4% $H_2O$ .

Figura 2: Muestra la conversión de  $N_2O$  (en  $N_2$  y  $O_2$ ) frente a la temperatura (a) (velocidad de calentamiento 2°C/min hasta 450°C) y frente al tiempo (b) (en condiciones isoterma a 350°C) en ensayos realizados en una planta de producción de ácido nítrico con el sistema catalítico: 0.2%Rh/49.9% $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_x$  ( $x \leq 2$ )/49.9% $\gamma-Al_2O_3$  a diferentes velocidades espaciales. La mezcla de gases contiene: 1000 ppm  $N_2O$  + 750 ppm NOx + 1% $H_2O$  + 2% $O_2$ .

## ES 2 356 459 A1

Figura 3: Muestra los difractogramas de Rayos X del sistema catalítico 0.2%Rh/49.9%Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub> (x ≤ 2)/49.9%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes y después de los ensayos de descomposición catalítica de N<sub>2</sub>O realizados en una planta de producción de ácido nítrico (ejemplo 3).

5 Figura 4: Muestra los espectros Raman del sistema catalítico 0.2%Rh/49.9%Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub> (x ≤ 2)/49.9%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes y después de los ensayos de descomposición catalítica de N<sub>2</sub>O realizados en una planta de producción de ácido nítrico (ejemplo 3).

10 Figura 5: Muestra los espectros XPS correspondientes a las transiciones electrónicas Rh 3d del sistema catalítico 0.2%Rh/49.9%Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub> (x ≤ 2)/49.9%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes y después de los ensayos de descomposición catalítica de N<sub>2</sub>O realizados en una planta de producción de ácido nítrico (ejemplo 3).

### Descripción de la invención

15 La invención se refiere en un aspecto a un nuevo sistema catalítico activo y estable, útil para su empleo en cualquier fuente contaminante emisora de N<sub>2</sub>O, incluso cuando este gas se encuentra en presencia de especies como O<sub>2</sub>, NOx y/o H<sub>2</sub>O. Este nuevo sistema catalítico, en adelante sistema catalítico de la invención, es capaz de descomponer de forma directa óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) en O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, y comprende:

20 (i) Una fase activa que comprende rodio soportado sobre un óxido mixto de cerio y de uno o más metales seleccionados de entre los grupos de los metales de transición y transición interna, y

(ii) Un soporte.

25 En una realización preferente el óxido de cerio está modificado con un metal seleccionado de entre Pr, La, Zr, Y, Th, Sm, y sus mezclas, más preferentemente praseodimio (Pr).

30 La cantidad de Rh presente en la fase activa puede variar entre amplios márgenes dependiendo, entre otros factores, de la aplicación concreta a la que se destine el sistema catalítico y de la cantidad de sistema catalítico que vaya a ser utilizado. No obstante en una realización particular la cantidad de Rh está típicamente comprendida entre 0.1 y 5% en peso de Rh con respecto al peso total de catalizador. En una realización preferente la cantidad es 0.2%, puesto que el Rh es un elemento muy costoso y cantidades pequeñas, por ejemplo entorno al 0.2%, han demostrado ser suficientes para proporcionar sistemas catalíticos muy eficaces, activos y estables en la descomposición de N<sub>2</sub>O en diversas aplicaciones, como por ejemplo en una planta de producción de ácido nítrico (ver Ejemplo 3).

35 El soporte que puede ser utilizado en la presente invención puede ser cualquier soporte físico convencional estable en las condiciones en las que se utilice el sistema catalítico de la invención, es decir, en atmósfera oxidante y a temperatura igual o inferior a 550°C aproximadamente. Entre los soportes se incluyen los materiales inorgánicos empleados habitualmente como soportes de catalizadores. Entre estos cabe mencionar, a modo de ejemplo, los pellets o partículas de un material inorgánico como sílice o alúmina, o los monolitos con estructura panel de abeja ("honeycomb"), por ejemplo de cordierita o carburo de silicio, así como sus mezclas. En una realización particular el soporte son partículas de γ-alúmina, por ejemplo de tamaño comprendido entre 0.4 y 0.71 mm.

45 La cantidad de fase activa con respecto a la cantidad de soporte puede variar en un amplio intervalo y dependerá de diversos factores, tales como el tipo de soporte elegido o la aplicación en la que se va a utilizar. En principio no hay un límite inferior claramente definible de cantidad de fase activa con respecto al soporte. Sin embargo, cuanto menor sea la cantidad de fase activa mayor será en general la cantidad de sistema catalítico necesaria para una aplicación concreta. En una realización particular el sistema catalítico contiene una cantidad del 50% en peso de fase activa con respecto al peso total del sistema catalítico.

50 En una realización particular el sistema catalítico es 0.2%Rh/49.9%Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>x</sub> (x ≤ 2)/49.9%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

55 El sistema catalítico de la invención es activo, eficaz y estable en una corriente de gases de composición real como el efluente proveniente de una planta de producción de ácido nítrico (ver Ejemplo 3 y las correspondientes Figuras 3, 4 y 5). Los inventores han observado que la descomposición de N<sub>2</sub>O comienza entre 275 y 325°C, dependiendo de la velocidad espacial empleada, alcanzándose la descomposición completa entre 380 y 425°C (Figura 2a). Como se observa en la Figura 2b, en todas las condiciones de trabajo empleadas, el sistema catalítico mantiene su actividad constante en el tiempo, habiéndose acumulado hasta un total de 40 horas no consecutivas de ensayos con la misma muestra de sistema catalítico.

60 La estabilidad del sistema catalítico respecto a su capacidad de descomponer N<sub>2</sub>O es consistente con la caracterización de las propiedades físico-químicas mostradas antes y después de los ensayos catalíticos (ver ejemplo 4 y Figuras 3-5). Tras las 40 horas no consecutivas de ensayos catalíticos en condiciones reales de utilización del sistema catalítico en una planta de producción de ácido nítrico, no se han observado modificaciones en las siguientes propiedades físico-químicas:

- Estructura cristalina del óxido mixto Ce-Pr, estudiada mediante DRX y espectroscopia Raman.

## ES 2 356 459 A1

- Área superficial del catalizador (BET), determinada mediante absorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ .
- Tamaño de las partículas de rodio, estimada mediante microscopía TEM.
- Estado de oxidación de rodio, determinado mediante XPS.

Estos resultados ponen de manifiesto que no se observan modificaciones en la estructura y propiedades físico químicas del sistema catalizador, lo que demuestra que el sistema catalizador de la invención es estable.

En otro aspecto la invención se relaciona con un procedimiento para la preparación del sistema catalítico de la invención que comprende las siguientes etapas:

- impregnación de un soporte con una disolución que comprende una sal precursora de cerio y al menos una sal precursora de un metal seleccionado de entre los grupos de los metales de transición y transición interna;
- calcinación;
- impregnación del óxido mixto de Ce y de dicho metal soportado obtenido en la etapa anterior con una disolución que comprende una sal precursora de rodio y
- calcinación.

En la preparación de este sistema catalítico no es necesario llevar a cabo la reducción del metal noble.

En una realización particular la impregnación (i) del soporte se lleva a cabo por el método de humedad incipiente con una disolución de la sal precursora de cerio y la sal o sales precursoras de otro/s metal/es seleccionadas, en concentraciones respectivas, que pueden ser fácilmente determinadas por un experto en la materia, para conseguir la relación molar deseada entre los elementos. En una realización preferente la disolución comprende  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y sus concentraciones respectivas se fijan para conseguir una relación molar Ce:Pr de 9:1. Sin embargo, dichas cantidades pueden variar en amplios márgenes dependiendo de la cantidad de metal o metales que se desee presente el óxido mixto obtenido. El soporte puede ser cualquier material inorgánico, tal y como se ha descrito anteriormente. En una realización particular el sustrato son partículas de  $\gamma$ -alúmina, por ejemplo de tamaño 0,4-0,71 mm. La relación en peso entre el óxido mixto y el soporte puede variar entre amplios márgenes como se ha indicado anteriormente. En una realización particular la relación en peso óxido mixto:  $\gamma$ -alúmina es 1: 1.

Después de la impregnación, el soporte impregnado obtenido se seca a una temperatura típicamente entorno a  $110^\circ C$  y a continuación se calcina. La calcinación (ii) puede llevarse a cabo en aire y a una temperatura adecuada para descomponer las sales de Ce y del metal seleccionado empleadas como precursores. En una realización particular empleando  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , la temperatura de calcinación ha sido de  $600^\circ C$ , la cual se alcanza con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ C/min$  y se prolonga durante 90 minutos.

En una realización particular, la etapa (iii) de impregnación del óxido mixto Ce-metal soportado obtenido en (ii) se lleva a cabo con una disolución acuosa de nitrato de rodio y, a continuación, el sólido resultante se seca a una temperatura de  $110^\circ C$ . La concentración de nitrato de Rh de la disolución acuosa puede variar en función de la cantidad de Rh que se desee incorporar al sistema catalítico.

La calcinación (iv) se realiza a temperaturas generalmente entorno a  $500^\circ C$ , que aseguran la estabilidad del catalizador hasta dicha temperatura.

Tal y como se ha mencionado en los antecedentes, las fuentes antropogénicas emisoras de gases contaminantes que contienen  $N_2O$  incluyen entre otras las plantas de producción química, por ejemplo, de ácido nítrico, de ácido adípico, caprolactama, acrilonitrilo, glioxal, o procesos que utilizan ácido nítrico como agente oxidante o que implican oxidación con amoníaco, o procesos de combustión de combustibles fósiles como carbón, o biomasa o residuos, o el cultivo de tierras o las emisiones de vehículos. Las emisiones de vehículos incluyen las de los motores de gasolina, generalmente debidas al envejecimiento de los catalizadores de tres vías, y las de los motores diésel en el caso de emplear un sistema de reducción catalítica de  $NO_x$  con hidrocarburos con un catalizador de Pt.

El sistema catalizador de la presente invención es adecuado para descomponer el  $N_2O$  de los efluentes de estas fuentes mediante su descomposición en  $O_2$  y  $N_2$ . Por tanto en otro aspecto la invención se relaciona con el empleo del sistema catalítico de la invención para la reducción y/o eliminación del contenido en  $N_2O$  de un gas que lo contiene. En una realización particular dicho gas contiene además otras especies tales como  $NO_x$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  o sus mezclas. En otra realización particular dicho gas presenta la siguiente composición: 1000 ppm  $N_2O$  + 750 ppm  $NO_x$  + 1%  $H_2O$  + 2%  $O_2$  +  $N_2$ .

Un gas que presenta estas composiciones puede ser típicamente un efluente, entendiendo por efluente cualquiera de los gases provenientes de las fuentes antropogénicas arriba citadas. Así en otra realización particular el sistema catalizador se utiliza para la reducción y/o eliminación del contenido en  $N_2O$  de un efluente, preferentemente un efluente proveniente de una planta de producción de ácido nítrico o de un motor diésel. En particular el efluente

## ES 2 356 459 A1

proveniente de una planta de producción de ácido nítrico proviene de la extracción directa de la corriente de gases de la planta tras la turbina de expansión y presenta la siguiente composición: 1000 ppm  $N_2O$  + 750 ppm  $NO_x$  + 1%  $H_2O$  + 2%  $O_2$  +  $N_2$ .

5 En otro aspecto adicional, la invención se relaciona por tanto con un procedimiento de catálisis heterogénea en el que se pone en contacto el sistema catalizador de la invención con un gas que contiene  $N_2O$ . En una realización particular dicho gas es un efluente. Dichos efluentes se pueden generar a partir de las fuentes antropogénicas arriba citadas.

10 El procedimiento de catálisis de la invención se lleva a cabo en general situando una cantidad del sistema catalizador en un reactor de lecho fijo, y a continuación alimentando una corriente de un gas con un determinado caudal. Las variables del procedimiento de catálisis de la invención como la temperatura o el caudal de gas, pueden ser fácilmente determinadas por un experto en la materia en función de diversos factores como la concentración de Rh del sistema catalítico, la cantidad de sistema catalítico utilizado, el tipo de efluente, la velocidad espacial y el tiempo de residencia del gas en el sistema catalítico, etc. En este sentido la composición del gas efluente puede variar en función de la fuente emisora y este factor se tiene asimismo en cuenta para poner en práctica el procedimiento de catálisis.

15 El procedimiento de catálisis de la invención puede llevarse a cabo de forma isoterma o por el contrario la temperatura puede variar durante el mismo, lo que permite su empleo en corrientes gaseosas cuya temperatura puede fluctuar por ejemplo entre 300 y 500°C aproximadamente. En este sentido en una realización particular la temperatura se mantiene constante a 350°C durante el procedimiento y en otra realización particular la temperatura se aumenta durante el procedimiento por ejemplo a razón de 2°C/min hasta alcanzar 450°C. El caudal del gas puede variar asimismo entre amplios márgenes. No obstante, en una realización particular el caudal se modifica para conseguir velocidades espaciales entre 3800 y 30000  $h^{-1}$ .

25 En la Figura 2 se representan resultados obtenidos en el procedimiento de catálisis de la invención en una planta de producción de ácido nítrico, mediante las curvas que muestran el porcentaje de descomposición de  $N_2O$  frente a la temperatura (Figura 2(a)) y frente al tiempo (Figura 2(b)). La Figura 2(a) muestra el procedimiento llevado a cabo aumentando la temperatura de forma programada a razón de 2°C/min y la Figura 2(b) muestra el procedimiento llevado a cabo en condiciones isotermas a 350°C. La velocidad espacial en cada realización particular se indica en las propias figuras. En todas las realizaciones se utiliza el sistema catalítico: 0.2%Rh/49.9% $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_x(x \leq 2)$ /49.9% $\gamma$ - $Al_2O_3$  y una mezcla de gas efluente de composición 1000 ppm  $N_2O$  + 750 ppm  $NO_x$  + 1%  $H_2O$  + 2%  $O_2$  +  $N_2$ .

30 Como se ha mencionado anteriormente, y se deduce de los resultados expuestos, la presente invención proporciona sistemas catalíticos activos y estables en el tiempo útiles por tanto para su empleo a nivel industrial capaces de reducir y/o eliminar el  $N_2O$  de gases efluentes contaminantes.

35 A continuación se presentan ejemplos ilustrativos de la invención que se exponen para una mejor comprensión de la misma y en ningún caso deben considerarse una limitación del alcance de la misma.

### 40 Ejemplos

#### Ejemplo 1

45 *Preparación de un catalizador 0.2%Rh/49.9% $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_x(x \leq 2)$ /49.9% $\gamma$ - $Al_2O_3$*

Se preparó un sistema catalítico por impregnación con humedad incipiente utilizando una disolución de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  y  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  de partículas de  $\gamma$ -alúmina de tamaño 0,4-0,71 mm. La muestra se secó a 110°C y se calcinó en aire a 600°C durante 90 minutos (velocidad de calentamiento 10°C/min). La relación molar Ce:Pr empleada fue de de 9:1 y se soportó la misma cantidad en peso de óxido mixto y de alúmina. El rodio se introdujo en una segunda etapa por impregnación por humedad incipiente del óxido mixto Ce-Pr soportado en alúmina con una disolución acuosa de  $Rh(NO_3)_3$ . La muestra se secó a 110°C y la calcinación se realizó a 500°C durante 2 horas. La cantidad de Rh soportada, tras las etapas de secado y calcinación, fue del 0.2% en peso en el catalizador final.

#### 55 Ejemplo 2

*Ensayos catalíticos de descomposición de  $N_2O$  en el laboratorio con un catalizador de formulación 0.2%Rh/49.9% $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_x(x \leq 2)$ /49.9% $\gamma$ - $Al_2O_3$  y mezclas gaseosas de diferente composición*

60 Se llevaron a cabo ensayos de descomposición de  $N_2O$ , a presión atmosférica, empleando 1 g del sistema catalítico obtenido en el Ejemplo 1 y utilizando un caudal total de gas de 500 ml/min (velocidad espacial 30000  $h^{-1}$ ). Se utilizaron diferentes mezclas reactivas con uno o varios de los siguientes gases: 1000 ppm  $N_2O$ ; 1000 ppm  $NO_x$ ; 1, 2,2 o 5% de  $O_2$  y 2,4%  $H_2O$ , empleando He como gas mayoritario. Se realizaron reacciones isotermas a diferentes temperaturas entre 100 y 500°C, que se prolongaron hasta alcanzar el estado estacionario.

65 Tal y como se observa en la Figura 1, el sistema catalítico es activo para la descomposición de  $N_2O$  en corrientes de gases complejas en las que, acompañando al  $N_2O$ , hay  $NO_x$ ,  $H_2O$  y/o  $O_2$ . Se logra una considerable actividad a temperaturas en torno a 450°C con la mezcla de gases más compleja entre las estudiadas.

## ES 2 356 459 A1

### Ejemplo 3

*Ensayos catalíticos de descomposición de  $N_2O$  en una planta de producción de ácido nítrico con un catalizador de formulación  $0.2\%Rh/49.9\%Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_x(x \leq 2)/49.9\%\gamma-Al_2O_3$*

Se utilizó el sistema catalítico preparado tal y como se describe en el ejemplo 1 para descomponer  $N_2O$  en una planta de producción de ácido nítrico. 2 g de dicho sistema catalítico se colocaron en un reactor de lecho fijo ubicado en un horno para el control de la temperatura. La alimentación de gases empleada fue extraída directamente de la corriente de gases de la planta tras la turbina de expansión, empleándose velocidades espaciales entre 3800 y 30000  $h^{-1}$ . La composición real de salida de gases a la entrada del sistema catalítico fue: 1000 ppm  $N_2O$  + 750 ppm  $NO_x$  + 1%  $H_2O$  + 2%  $O_2$ .

En un ejemplo particular se llevó a cabo la descomposición de  $N_2O$  aumentando la temperatura a razón de  $2^\circ C/min$  hasta  $450^\circ C$  (Figura 2a). En otro ejemplo se llevó a cabo en régimen isoterma a  $350^\circ C$  (Figura 2b).

### Ejemplo 4

*Caracterización del catalizador de formulación  $0.2\%Rh/49.9\%Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_x(x \leq 2)/49.9\%\gamma-Al_2O_3$  antes y después de los ensayos catalíticos descritos en el ejemplo 3*

Tras la realización de los ensayos catalíticos descritos en el ejemplo 3, y otros equivalentes no incluidos, el sistema catalítico  $0.2\%Rh/49.9\%Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_x(x \leq 2)/49.9\%\gamma-Al_2O_3$  utilizado acumuló 40 horas no consecutivas de operación en la corriente de gas de la planta de producción de ácido nítrico. Durante este tiempo el sistema catalítico fue sometido a nueve ciclos de calentamiento-enfriamiento y periodos de diversa duración en condiciones isotermas a  $350^\circ C$ .

Antes y después de los ensayos se obtuvieron los difractogramas de Rayos X (figura 3), los espectros Raman (Figura 4) y los espectros de XPS de la transición 3d del Rh (Figura 5) del sistema catalítico. Asimismo, la Tabla 1 contiene los resultados de área superficial del catalizador (BET), determinado antes y después mediante absorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  así como el tamaño de partícula de rodio determinado mediante microscopía TEM.

TABLA 1

Catalizador	Tamaño de partícula del Rh (nm)	BET ( $m^2/g$ )
Antes	2.2	62
Después	1.8	57

**REIVINDICACIONES**

1. Sistema catalítico que comprende:

- (i) Una fase activa que comprende rodio soportado sobre un óxido mixto de cerio y de uno o más metales seleccionados de los grupos de los metales de transición y transición interna; y
- (ii) Un soporte.

2. Sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que el metal se selecciona de entre Pr, La, Zr, Y, Th, Sm y sus mezclas, preferentemente Pr.

3. Sistema catalítico según la reivindicación 1, en el que la cantidad de Rh está comprendida entre 0,1 y 5% en peso con respecto al peso total de catalizador, preferentemente 0,2%.

4. Sistema catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte es estable en atmósfera oxidante y a temperatura igual o inferior a 550°C.

5. Sistema catalítico según la reivindicación 4, en el que el soporte se selecciona de entre pellets o partículas de sílice, pellets o partículas de  $\gamma$ -alúmina, pellets o partículas de carburo de silicio, monolitos panel de abeja de corderita, monolitos panel de abeja de carburo de silicio y sus mezclas.

6. Sistema catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que presenta la siguiente composición: 0,2%Rh/49,9%Ce<sub>0,9</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub> (x ≤ 2)/49,9% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde las partículas de  $\gamma$ -alúmina presentan un tamaño comprendido entre 0,4-0,71  $\mu$ m.

7. Procedimiento para la preparación del sistema catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas:

- (i) impregnación de un soporte con una disolución que comprende una sal precursora de cerio y al menos una sal precursora de un metal seleccionado de los grupos de los metales de transición y transición interna;
- (ii) calcinación;
- (iii) impregnación del óxido mixto de Ce y dicho metal soportado obtenido en la etapa anterior con una disolución acuosa que comprende una sal precursora de rodio y
- (iv) calcinación.

8. Empleo del sistema catalítico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la reducción y/o eliminación del contenido en N<sub>2</sub>O de un gas que lo contiene.

9. Empleo según la reivindicación 8, en el que el gas contiene además una especie seleccionada de entre NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y sus mezclas.

10. Empleo según la reivindicación 9, en el que el gas presenta la siguiente composición: 1000 ppm N<sub>2</sub>O + 750 ppm NO<sub>x</sub> + 1%H<sub>2</sub>O + 2%O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>.

11. Empleo según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el gas es un efluente, preferentemente un efluente proveniente de una planta de producción de ácido nítrico o de un motor diésel.

12. Procedimiento de catálisis heterogénea que comprende poner en contacto el sistema catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, con un gas que contiene N<sub>2</sub>O.

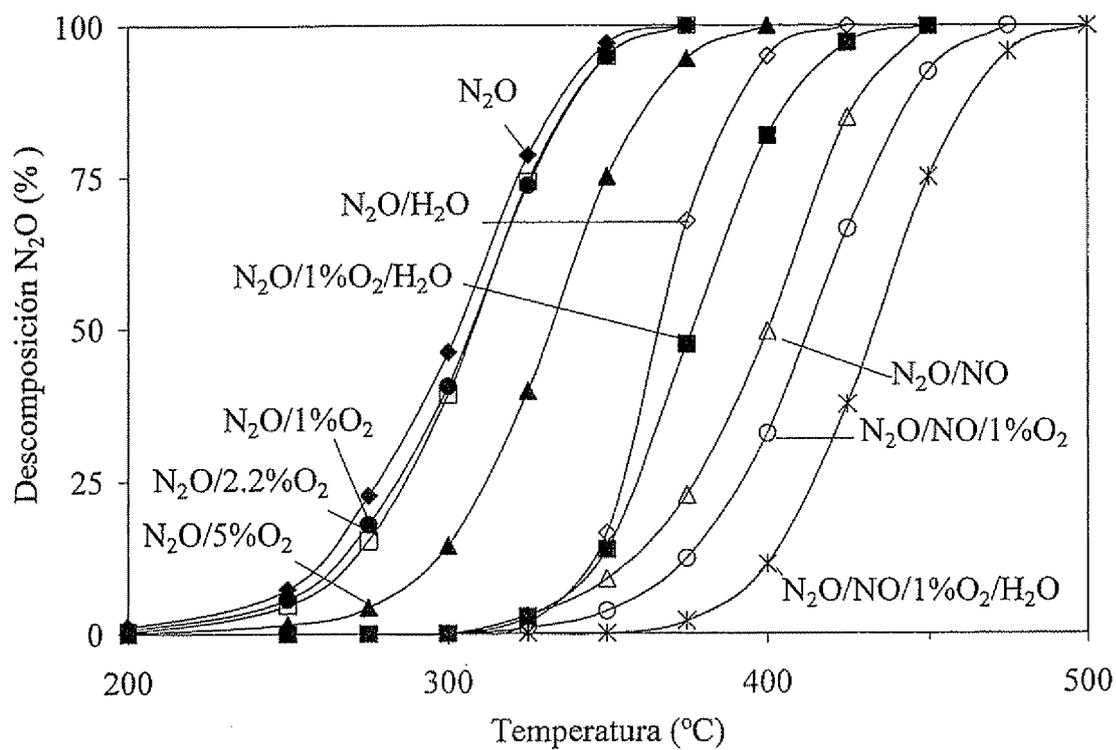


Figura 1

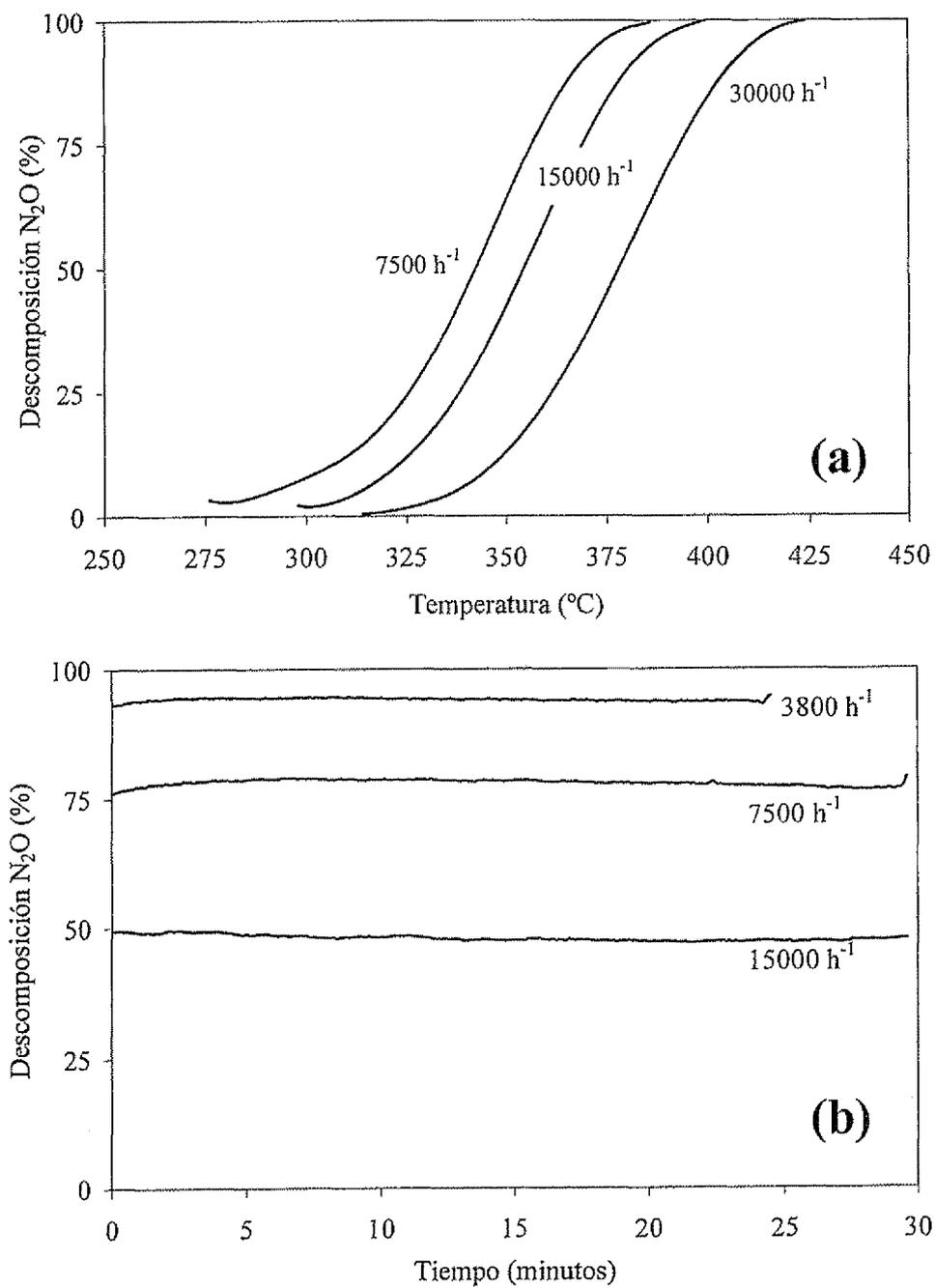


Figura 2

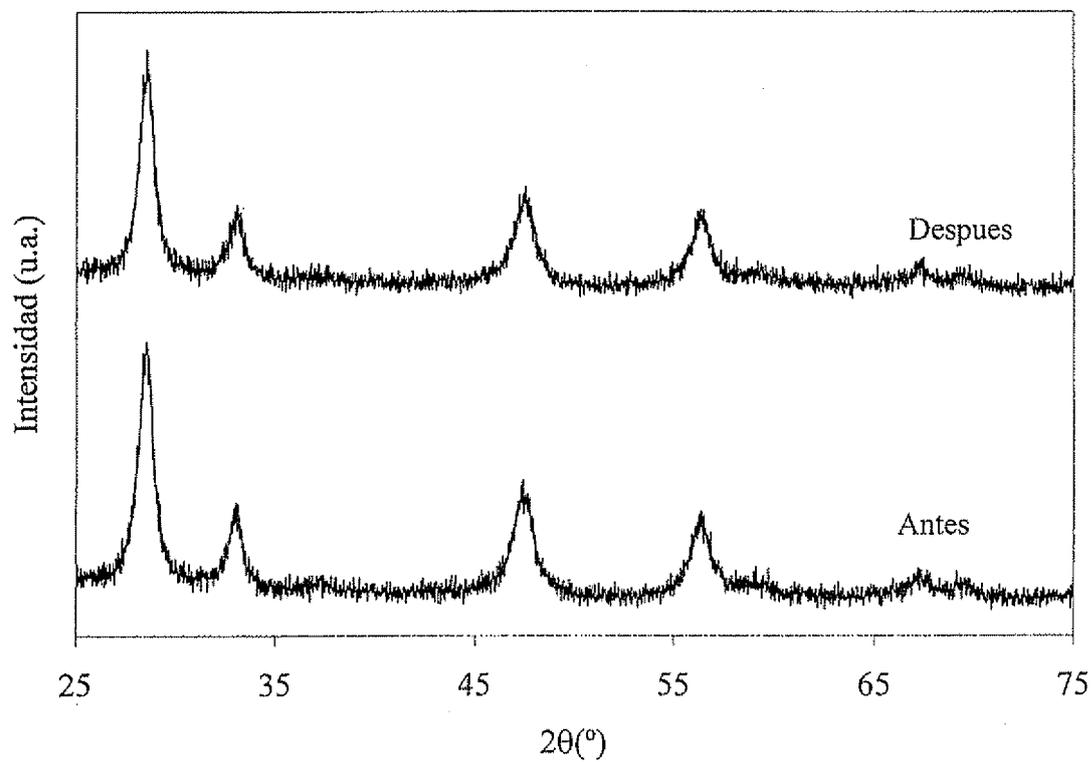


Figura 3

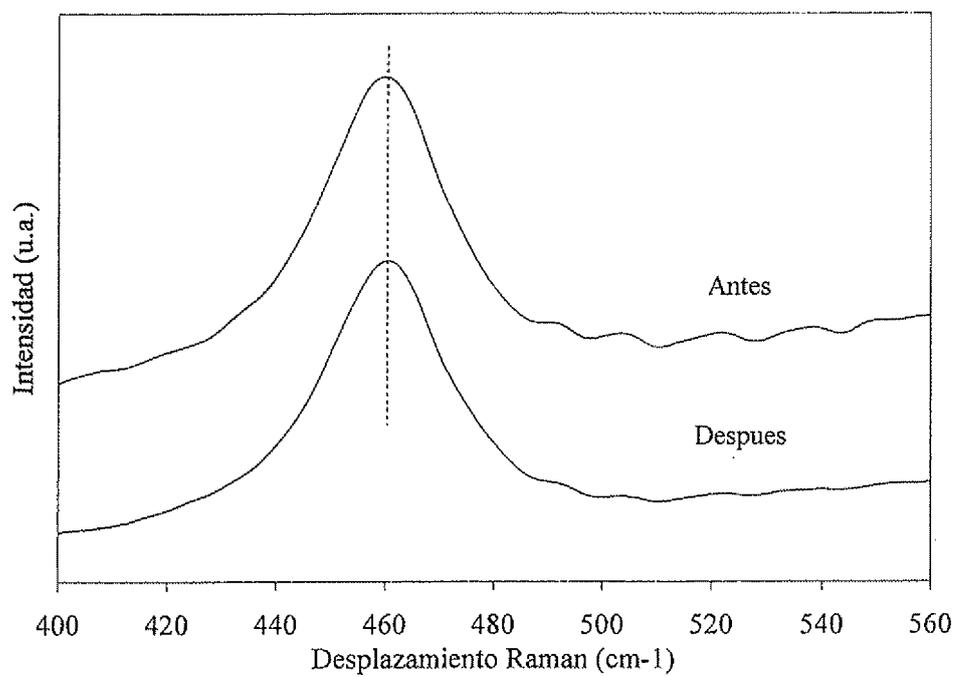


Figura 4

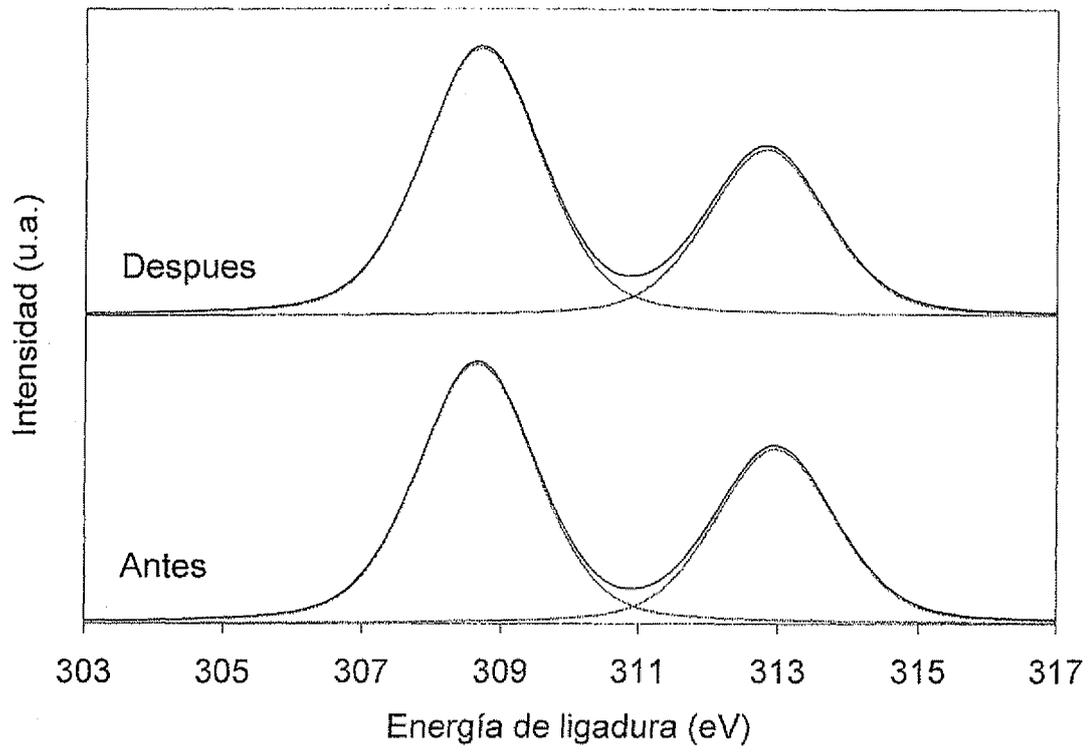


Figura 5



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud:200901897

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.09.2009

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	POLVINEN, R. et al. "The effect of Pt-Rh synergism on the thermal stability of rhodium oxide on pure alumina and Ce-ZrO <sub>2</sub> -modified alumina-supported catalysts" Journal of Catalysis 2004 Vol.226, páginas 372-381; apartado 2, Tabla 1.	1-5,7-9,11,12
X	LIN, P.-Y. et al. "Catalytic purification of car exhaust over cobalt-and copper-based metal oxides promoted with platinum and rhodium" Applied Catalysis B: Environmental 1995 Vol. 6 páginas 237-254; apartados 2.2, 3.2	1-5,7-9,11,12
X	SUHONEN, S. et al. "Effect of Ce-Zr mixed oxides on the chemical state of Rh in alumina supported automotive exhaust catalysts studied by XPS and XRD" Applied Catalysis A. General 2001 Vol.218 páginas 151-160; apartado 2. Tabla 1.	1-5,8,11,12
X	PEUCHERET, S. et al. "Exhaust-gas reforming using precious metal catalysts" Applied Catalysis B: Environmental 2006 Vol.65, páginas 201-206; apartado 2.1.	1-5
A	GARRIGÓS PASTOR, G. et al. "Eliminación catalítica de contaminantes en motores Diesel" An. Quim. 2008 Vol.104, páginas 31-37; todo el documento.	1-12

#### 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  
30.11.2010

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J23/46** (01.01.2006)

**B01J23/10** (01.01.2006)

**B01D53/56** (01.01.2006)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI,XPESP,NPL,CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.11.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 6,10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5,7-9,11,12	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 6,10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5,7-9,11,12	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	POLVINEN, R. et al "Journal of Catalysis 2004 Vol.226, páginas 372-381.	
D02	LIN, P.-Y. et al. Applied CatalysisB: Environmental 1995 Vol.6 páginas 237-254.	
D03	SUHONEN, S. et al.Applied Catalysis A. General 2001 Vol.218 páginas151-16.	
D04	PEUCHERET,S. et al Applied Catalysis B: Environmental 2006 Vol.65, páginas 201-206.	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un sistema catalítico que comprende rodio soportado sobre un óxido mixto de cerio, su procedimiento de obtención y su uso para la reducción y/o eliminación de  $N_2O$  en gases.

En el documento D01 se estudian los efectos de la combinación Pt-Rh en la estabilidad térmica de catalizadores de rodio soportados sobre alúmina y alúmina modificada con un óxido mixto de cerio y  $ZrO_2$ . En concreto, la cantidad de rodio es del 0.2% en peso encuentra y el soporte está constituido por gamma alúmina. Así mismo, el procedimiento de preparación del catalizador comprende la impregnación de un soporte de gamma alúmina con  $Ce_{0.18}Zr_{0.82}O_2$  y su calcinación. A continuación la impregnación por humedad incipiente de los metales nobles en dos etapas (primero del platino y después del rodio) y finalmente la calcinación en aire durante 4h a 550°C (apartado 2, Tabla 1).

El documento D02 divulga una catalizador para la purificación de gases provenientes de motores de coche (entre otros la reducción de NO). Dicho catalizador comprende un monolito panel de abeja cordierita como soporte y una fase activa que comprende platino y rodio (0.5 mg por gramo de catalizador) soportado sobre  $La_{0.45}Sr_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.05}M_{1.0}$  (M= Co o Cu). A su vez, describe un procedimiento de preparación del catalizador que comprende la impregnación del soporte con una sal de los óxidos mencionado, su calcinación a 800°C durante 2h en aire y, a continuación la impregnación con una solución que contiene el rodio y el platino, el secado y calcinado en aire a 500°C durante 2h (apartados 2.2, 3.2).

En el documento D03 se estudian los efectos de los óxidos mixtos Ce-Zr sobre el estado químico del rodio soportado sobre alúmina en catalizadores para la purificación de emisiones provenientes de vehículos. Dichos catalizadores se obtienen a partir de la impregnación del rodio sobre un óxido mixto de Ce-Zr, su calcinación y su impregnación sobre el soporte de gamma alúmina. Finalmente, se calcina el compuesto resultante siendo el contenido en rodio del 0,49% en peso (apartado 2, Tabla 1).

El documento D04 divulga un sistema catalítico para la purificación de gases efluentes. Dicho sistema comprende una fase activa de rodio (1% en peso) soportado sobre un óxido mixto de cerio y zirconio y un soporte de gamma alúmina (apartado 2.1).

Así por tanto las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-5,7-9,11 y 12 son conocidas de los documentos D01-D04. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de L.P).

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 6 y 10 y los documentos citados radica en que ninguno de dichos documentos divulga un sistema catalítico que presente la composición recogida en la reivindicación 6 para la reducción de  $NO_2$  en gases con la composición recogida en la reivindicación 8. Además, dichas composiciones no serían obvias para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 6 y 10 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

