



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 020**

51 Int. Cl.:
B01J 23/22 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04797861 .4**
96 Fecha de presentación : **12.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1682266**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54 Título: **Catalizador de gas de escape.**

30 Prioridad: **13.11.2003 AT 20031831**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2011

73 Titular/es: **TREIBACHER INDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT
Auer-Welsbach-Strasse 1
A-9330 Treibach, AT
PORZELLANFABRIK FRAUENTHAL GmbH**

72 Inventor/es: **Schermanz, Karl;
Begsteiger, Irene;
Trovarelli, Alessandro;
Rocchini, Eliana y
Casanova, Marzia**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 358 020 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

Catalizador de gas de escape

La invención se refiere a una composición de catalizador de gas de escape, a continuación "composición de catalizador", y a un procedimiento para su preparación.

5 La reducción de emisiones de óxido de nitrógeno representa uno de los mayores retos en la protección medioambiental. Se han seguido varios enfoques para reducir las emisiones de NO_x tanto para aplicaciones móviles como estacionarias incluyendo métodos de modificación de combustión y desnitrificación de gases de combustión. Los primeros, aunque la eficacia de eliminación de NO_x varía con la tecnología aplicada, no pueden lograr más del 50-60% de eficacia de eliminación. El tratamiento posterior de los gases de combustión puede lograr eficacias sustancialmente mayores especialmente cuando se emplea un método catalítico. Se han sometido a prueba varios tipos de catalizadores que son activos en diferentes entornos y condiciones. El uso de un gran número de catalizadores para eliminar NO está asociado con diferentes rutas de reacción que pueden dividirse de la siguiente forma (1):

15 1. La reducción catalítica selectiva de NO con amoníaco (denominada en lo sucesivo en el presente documento RCS), para aplicaciones estacionarias como centrales eléctricas y plantas de industria química.

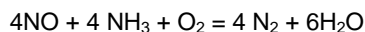
2. La reducción catalítica de NO en presencia de CO, típica del control de contaminación de automóviles.

3. La reducción catalítica de NO en presencia de hidrocarburos, un método que no se usa comercialmente pero que es potencialmente interesante para el control de la contaminación industrial y de automóviles.

20 4. La eliminación directa de NO a través de descomposición para la que todavía no se han desarrollado catalizadores duraderos y estables.

5. La sorción de catalizadores que atrapan NO_x o NO.

Entre estos métodos, la tecnología más ampliamente empleada para aplicaciones estacionarias es RCS (2-4). Se introdujo a finales de los años 1970 para el control de las emisiones de NO_x en gases de chimenea para centrales térmicas y otras instalaciones industriales. Las plantas de RCS están operando actualmente en los EE.UU., Japón, Europa y extremo oriente para una capacidad total del orden de 180000 MW. La RCS se basa en la reducción de NO_x con NH₃ en agua y nitrógeno según la reacción:



30 La tecnología funciona comercialmente sobre catalizadores de RCS de óxido metálico compuestos por una mezcla homogénea de TiO₂ (80-90% en peso), WO₃ (6-10% en peso) y V₂O₅ (hasta el 3% en peso) que puede contener algo de SiO₂ (0-10% en peso) en la formulación. Se usa TiO₂ como soporte activo de alta área superficial para soportar el componente activo V₂O₅ que es responsable de la actividad de los catalizadores en la reducción de NO_x a temperaturas de funcionamiento bajas y medias. También es responsable de la oxidación de SO₂ a SO₃ cuando se suministran al catalizador gases que contienen SO₂. Por tanto, para gases de descarga con alto contenido en azufre, su cantidad se mantiene baja (inferior al 1% en peso). WO₃ (en ocasiones también MoO₃) se emplea como promotor químico/estructural para ampliar el intervalo de aplicación de temperaturas. A menudo se usa sílice para mejorar la resistencia y la estabilidad del catalizador. Los catalizadores comerciales se emplean como monolitos en forma de panal debido a varias ventajas con respecto a una disposición en lecho fijo: disminución de presión inferior, resistencia a la atrición superior, menos taponamiento por cenizas volantes.

40 El documento GB 1 495 396 describe una composición de catalizador que contiene como principios activos óxidos de titanio, al menos uno de molibdeno, tungsteno, hierro, vanadio, níquel, cobalto, cobre, cromo y uranio, y como componente(s) opcional(es) estaño y/o al menos uno de plata, berilio, magnesio, zinc, boro, aluminio, itrio, metal de las tierras raras, silicio, niobio, antimonio, bismuto, manganeso, torio y zirconio, óxidos que están presentes como una mezcla íntima.

45 El documento EP I 145 762 A1 describe un procedimiento para la preparación de un catalizador de RCS de V₂O₅ soportado sobre TiO₂. El procedimiento se caracteriza porque el catalizador se prepara dispersando TiO₂ en una disolución de metavanadato de amonio, ajustando el pH de la solución hasta un valor de 7,0-7,1, agitando la suspensión resultante durante un tiempo para la adsorción completa del compuesto de vanadio sobre TiO₂, filtrando la suspensión y secando y calcinando el compuesto de catalizador resultante.

50 Del documento US 4.466.947 se conoce un catalizador de desnitrificación que comprende al menos los tres componentes metálicos titanio, tungsteno y/o magnesio, y vanadio, y puede contener adicionalmente una pluralidad de elementos metálicos del sistema periódico.

Del PATENT ABSTRACTS OF JAPAN; vol. 0030, n.º 75 (C-050), 27 de junio de 1979 y el documento JP 54 052691 A, 25 de abril de 1979 se conoce un catalizador para eliminar óxidos de nitrógeno en gases de escape que consiste en TiO₂, V₂O₅ y óxidos de lantánidos.

Pese al hecho de que la tecnología con RCS se usa en todo el mundo, todavía hay oportunidades para mejorar el rendimiento catalítico, especialmente en relación con las siguientes cuestiones: (i) mejorar el diseño del catalizador con el fin de obtener al mismo tiempo una actividad superior en la eliminación de NO_x y una actividad inferior en la oxidación de SO_2 ; (ii) limitar el escape de amoníaco y mejorar el comportamiento del sistema en condiciones dinámicas; (iii) ampliar el presente intervalo de temperatura aplicable de los catalizadores de RCS hacia una temperatura superior de hasta 600°C y evitar la desactivación que se produce con los presentes catalizadores cuando se hacen funcionar a altas temperaturas. De hecho se sabe que la actividad de un catalizador de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ aumenta notablemente con un aumento en la temperatura de las calcinaciones hasta $600\text{-}650^\circ\text{C}$ y luego disminuye rápidamente. Esto se debe principalmente a la transformación de fase de TiO_2 (anatasa) en TiO_2 (rutilo) y la consiguiente pérdida de área superficial determinada por BET con los cambios en el estado químico de las especies de vanadio de superficie. Resolviendo estas cuestiones se allanará el terreno para el uso de RCS también en aplicaciones móviles; de hecho se investiga intensamente el procedimiento que usa urea como agente reductor para su uso en motores de mezcla pobre de diesel o gasolina (5-6). Los retos para las aplicaciones en automóviles son la alta actividad de RCS y la estabilidad térmica mejorada de los catalizadores de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$ en el intervalo de temperatura de $423\text{-}1000\text{K}$. Tales temperaturas de funcionamiento extremas (en comparación con las aplicaciones de RCS "clásicas" en las que a menudo se encuentran un intervalo de temperatura del orden de $573\text{-}773\text{K}$) son ciertamente de corta duración y pueden producirse con un rendimiento de potencia muy alto (baja rpm y alta carga).

La presente invención va dirigida a resolver el problema relacionado con la mejora de la estabilidad térmica a temperaturas superiores en las que los catalizadores de V/Ti/W/Si y V/Ti/W del estado de la técnica todavía sufren una fuerte desactivación.

El procedimiento según la invención para la preparación de una composición de catalizador se caracteriza porque se pone en contacto un soporte sólido que contiene TiO_2 en una cantidad de al menos el 70% en peso, WO_3 en una cantidad del 5-20% en peso, y opcionalmente SiO_2 en una cantidad de hasta el 15% en peso, con un vanadato (REVO_4) de al menos un metal de tierras raras seleccionado del grupo de Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Yb para dar una suspensión que se lleva a sequedad y se calcina. Al llevar el soporte sólido en contacto con el vanadato de tierras raras, tiene lugar la adsorción sobre el soporte.

En una realización más preferida el metal de tierras raras es al menos uno del grupo de Pr, Sm, Gd, Tb, Dy y Er, y particularmente uno del grupo de Sm, Gd, Tb, Dy y Er, y más preferido al menos uno de Er y Tb.

La invención también se refiere a una composición de catalizador que puede obtenerse según el procedimiento inventivo mencionado anteriormente.

El soporte de la composición de catalizador contiene preferiblemente SiO_2 en una cantidad del 4-12% en peso, particularmente en una cantidad del 5-10% en peso.

A continuación se describen en más detalle las realizaciones preferidas de la invención.

1. Preparación de un catalizador según la invención que contiene el 5,0% en peso de Er y el 1,5% en peso de V sobre un soporte de Ti-W-Si

1.1. Preparación del soporte de Ti-W-Si

La preparación del soporte se llevó a cabo según (7): se añadieron gota a gota 92,68 g de tetracloruro de titanio (TiCl_4) a 1 litro de agua enfriando en hielo con agitación. Luego se añadieron 16,06 g de Lithosol 1530 KD (un nombre comercial para un producto de Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken, que contiene el 30% de SiO_2 en el estado de sol). Mientras se agitaba meticulosamente la mezcla a aproximadamente 30°C , se añadió gradualmente agua amoniacal. Cuando el pH de la mezcla alcanzó 7, se detuvo la adición. Se envejeció la mezcla dejándola reposar durante 2 horas. Se filtró el gel de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ resultante, se lavó con agua, se secó a 120°C durante 10 horas y se lavó adicionalmente con agua, luego se calcinó a 500°C durante 3 horas. El polvo de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ resultante contenía el 86% en moles de titanio y el 14% en moles de silicio como SiO_2 . El polvo resultante se denominó (Ti/Si).

Se añadió una disolución de 8,16 g de paratungstato de amonio $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ en 500 ml de agua destilada a 73,4 g de (Ti/Si). Se mezclaron meticulosamente con agitación, se concentraron, se secaron y se calcinaron a 500°C durante 6 horas. El soporte resultante tenía una razón en % en peso de $\text{TiO}_2 : \text{WO}_3 : \text{SiO}_2$ de 81 : 9 : 10.

1.2. Preparación del catalizador según la invención

1.2.1 Preparación del vanadato de erbio (ErVO_4)

Se prepara el ErVO_4 cristalino mediante el método de reacción en fase líquida.

Se disuelven 1,032 g de NH_4VO_3 en agua destilada a 80°C con el fin de obtener una disolución 0,1 mol/l; al mismo tiempo se prepara una disolución de nitrato de erbio (0,2 mol/l) diluyendo 6,695 g de disolución de $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (que contiene el 22,16% de Er) con agua destilada a 80°C . Tras mezclar las dos disoluciones con agitación continua, se

ajustó el pH a 7,0 con la ayuda de amoníaco (disolución al 30%). Esto produce la precipitación de un compuesto blanco-rosa pálido (ErVO_4) que se filtró, se lavó varias veces con agua destilada y se secó a 100°C durante la noche.

1.2.2. Preparación del catalizador

- 5 Se formaron dos suspensiones disolviendo 252,3 mg de ErVO_4 y 2747,7 mg del soporte de Ti/W/Si (WO_3/TiO_2 - (10% SiO_2) en agua destilada. Se mezclaron las dos suspensiones calentando hasta 90°C y agitando. Se llevó la suspensión final a sequedad con agitación continua a 80 - 100°C . Finalmente, se secó el sólido a 120°C durante la noche y se calcinó a 650°C durante 2 horas, se prensó en gránulos, se trituró y se tamizó en el intervalo de 355 - $425\ \mu\text{m}$. Esto se denominará una muestra fresca.
- 10 Se llevó a cabo el envejecimiento de las muestras en un horno tubular a una temperatura de 750°C durante 10 horas al aire.

2. Preparación de un catalizador de 1,7% de V/Ti/W del estado de la técnica (8)

2.1. Preparación del soporte de Ti-W

- 15 Se llevó a cabo la preparación del soporte según (9): se vertieron 87 g de tetracloruro de titanio (TiCl_4) en 300 ml de agua helada y se neutralizó la disolución con agua amoniacal 3 N. Se separó el precipitado resultante por filtración, y se lavó meticulosamente con agua destilada. Se mezcló meticulosamente una disolución de 4,58 g de paratungstato de amonio [$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\ \text{H}_2\text{O}$] en 325 ml de agua destilada con la torta resultante. Se secó la suspensión resultante y se calcinó a 500°C durante 6 horas en un horno de mufla. El soporte resultante tenía una razón en % en peso de $\text{TiO}_2 : \text{WO}_3$ de 90 : 10.

20 2.2. Preparación del catalizador 1,7% de V/Ti/W

- Se disolvió una alícuota de 77,2 mg de metavanadato de amonio en 10 ml de ácido oxálico 1 N. Se calentó la disolución con el fin de obtener el complejo azul $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. Entonces, se añadió el soporte (1940 mg de óxido mixto que contiene el 90% de TiO_2 – el 10% de WO_3). Se llevó esta suspensión a sequedad con agitación continua a 80 - 100°C . Finalmente, se secó el sólido a 120°C durante la noche y se calcinó a 650°C durante 2 horas, se prensó en gránulos, se trituró y se tamizó en el intervalo de 355 - $425\ \mu\text{m}$.

- 25 Se midieron las áreas superficiales específicas de polvos de óxido mediante el método BET usando adsorción/desorción de N_2 a 77K con un instrumento Sorptomatic 1990 (Carlo Erba).

3. Pruebas de catalizador

- 30 Se llevaron a cabo pruebas de catalizador en el aparato descrito en la figura 1. El gas alimentado consistió en NH_3/N_2 , NO/N_2 , O_2 , N_2 . Se usaron medidores de flujo másico para medir y controlar la única corriente gaseosa mientras se usaba una bomba de inyección para introducir agua. Se precalentó y se premezcló la corriente de alimentación y se añadió amoníaco a la mezcla gaseosa inmediatamente antes de introducirla en el reactor para evitar reacciones secundarias. Se empleó un reactor de cuarzo tubular insertado en un horno. Se controló la temperatura mediante un termopar insertado en el lecho de catalizador. Se lavó el gas que salía del reactor con una disolución acuosa de ácido fosfórico para atrapar el amoníaco no convertido y luego se enfrió para condensar el vapor de agua. Se midió la actividad de los catalizadores en condiciones estacionarias en un intervalo de temperatura de 250°C a 450°C . A menos que se notifique otra cosa, se usaron la composición de gas convencional y las condiciones de reacción facilitadas en la tabla 1. Se seleccionaron las condiciones con el fin de tener una conversión que no sobrepasara aproximadamente el 90% con el catalizador de referencia. Se llevó a cabo el análisis de la composición del gas con un espectrómetro FTIR equipado con una celda de gas.

- La tabla 2 muestra la eficacia de eliminación de NO_x en el intervalo de temperatura 250 - 450°C para catalizadores preparados según el procedimiento inventivo que contienen el 0,4-2,1% en peso de V y el 1,4-5,1% en peso de RE sobre el soporte de Ti/W/Si. Por comparación, también se notifica la actividad del catalizador de referencia del estado de la técnica basado en el 1,7% en peso de V/Ti/W.

- 45 La actividad de reducción de NO_x en todos los catalizadores examinados en el presente estudio aumentó al aumentar la temperatura de reacción hasta aproximadamente 320°C en la que se observó una actividad de reducción de NO_x máxima. En este punto, la actividad comenzó a disminuir debido a una capacidad de adsorción del amoníaco inferior. También se muestra un fuerte efecto con el envejecimiento (calcinación a 750°C durante 10 h). Particularmente para el catalizador del estado de la técnica calcinado a una temperatura de 750°C se observa una fuerte desactivación con disminución de la conversión a valores de entre el 5-20%. También se observa una fuerte desactivación similar con el catalizador que contiene La. Todos los demás catalizadores pueden dividirse ampliamente en dos grupos: los catalizadores del grupo A (que comprenden Y, Ce, Pr y Nd) que presentan una desactivación ligera tras el envejecimiento y los catalizadores del grupo B (que comprenden Sm, Gd, Tb, Dy, Er, (Yb está en el medio de los dos grupos)) en los que la desactivación no tiene ningún efecto o incluso produce una mejora de la eficacia global. Los mejores rendimientos se observan con los catalizadores que contienen Er y Tb en

los que se observa un aumento sustancial de conversión tras el envejecimiento en todos los intervalos de temperatura examinados.

Tabla 1: Condiciones de reacción y composición de gas

Peso del catalizador	100,0 mg
Tamaño de partícula	350-425 μm
Flujo total	0,3 l/min.
Temperatura	250-450°C
Conc. de NO	200 ppm
Conc. de NH ₃	240 ppm
Conc. de O ₂	20000 ppm
Conc. de H ₂ O	10%
Conc. de N ₂	resto

5 Tabla 2: Actividad de catalizadores frescos y envejecidos preparados según el procedimiento inventivo que contienen RE y V sobre una matriz de TiO₂ : WO₃ : SiO₂ (81 : 9 : 10)

Ejemplo n.º	RE	RE [%]	V [%]	250°C fresco	250°C envejecido	320°C fresco	320°C envejecido	450°C fresco	450°C envejecido
1	Tb	4,9	1,6	31	50	53	77	36	33
2	Er	5	1,5	33	73	75	91	64	46
Referencia	-	-	1,7	85	5	91	17	17	7

Bibliografía:

1. V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, *Cat. Today* 46 (1998) 233.
- 10 2. P. Forzatti, *Appl. Catal. A: General* 222 (2001) 221
3. S. E. Park, G.M. Kim, Y. J. Lee, J. S. Chang, S. H. Han, patente estadounidense 5879645 (1999).
4. P. S. Ji, H. M. Eum, J. B. Lee, D. H. Kim, I. Y. Lee, I. S. Nam, S. W. Ham, S. T. Choo, patente estadounidense 6380128 (2002)
5. G. Madia, M. Elsener, M. Koebel, F. Raimondi, A. Woukan, *Applied catalysis B: Environmental* 39 (2002) 181.
- 15 6. M. Koebel, M. Elsener, M. Kleeman, *Catal. Today* 59 (2000) 335.
7. A. Inoue, T. Suzuki, K. Saito, Y. Aoki, T. Ono, T. Ohara, patente estadounidense 4221760 (1980).
8. A. Schafer-Sindlinger, A. Burkardt, H. Van der Tillaart, T. Kreuzer, E. Lox, W. Weisweller, solicitud de patente europea EP 1 145762 A1
9. Patente británica 1495396 (1974); Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd.
- 20 10. R. Y. Saleh, I. E. Wachs, S. S. Chan, C. C. Chersich, *J. Catalysis* 98 1(986) 102.
11. I. Nova, L. dall'Acqua, L. Lietti, E. Giamello, P. Forzatti, *Applied Catalysis B: Environmental* 35 (2001) 31.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una composición de catalizador, caracterizado porque se pone en contacto un soporte sólido que contiene TiO_2 en una cantidad de al menos el 70% en peso, WO_3 en una cantidad del 5-20% en peso, y opcionalmente SiO_2 en una cantidad de hasta el 15% en peso con un vanadato (REVO_4) de al menos un metal de tierras raras seleccionado del grupo de Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er e Yb para dar una suspensión que se lleva a sequedad y se calcina.
2. Composición de catalizador que puede obtenerse según un procedimiento según la reivindicación 1.

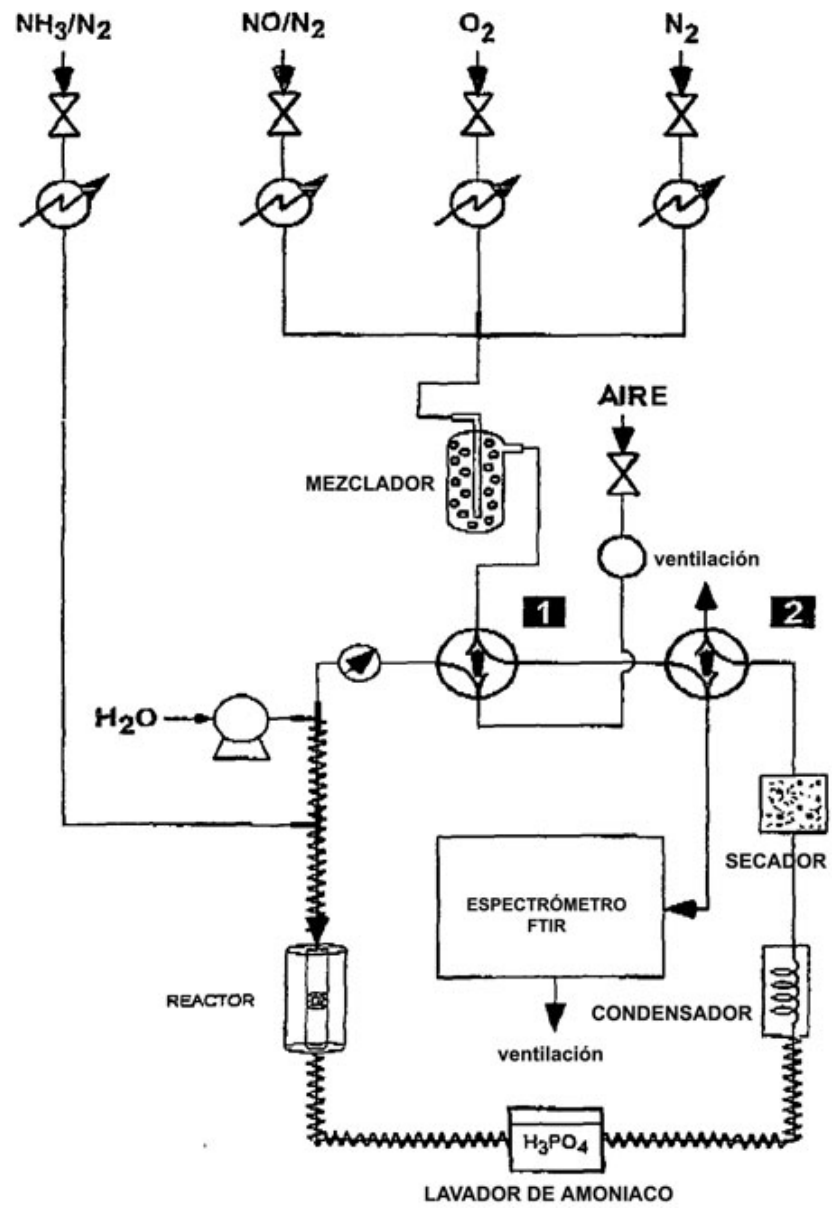


Figura 1: Esquema del aparato