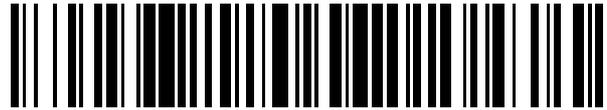


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 499**

51 Int. Cl.:

B01J 37/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01J 23/85 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)
B01J 23/888 (2006.01)
B01J 27/188 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2011 E 11748426 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2611524**

54 Título: **Catalizador promovido por heteropoliácido para RCS de NOx con amoniaco**

30 Prioridad:

03.09.2010 US 380025 P
03.09.2010 EP 10009178

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.08.2014

73 Titular/es:

DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET (100.0%)
Anker Engelundsvej 1
2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

PUTLURU, SIVA SANKAR REDDY;
RIISAGER, ANDERS y
FEHRMANN, RASMUS

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 485 499 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 promovido por heteropoliácido para RCS de NOx con amoníaco

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno (NOx) de gases. En particular, la invención se refiere a un procedimiento, a un catalizador promovido por heteropoliácido altamente resistente a metales alcalinos y al uso de dicho catalizador para la eliminación de NOx de gases de escape o chimenea, comprendiendo dichos gases metales alcalinos o alcalinotérreos. Tales gases comprenden por ejemplo gases de chimenea que surgen del quemado de biomasa, biomasa y combustible fósil combinados, y de unidades de incineración de residuos. El procedimiento comprende la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx, tal como dióxido de nitrógeno (NO₂) y óxido de nitrógeno (NO) con amoníaco (NH₃) o un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de sales de amonio, urea o un derivado de urea o una disolución de los mismos como reductor.

Antecedentes de la invención

15 Generalmente, se generan óxidos de nitrógeno a partir de fuentes estacionarias tales como por ejemplo calderas industriales, turbinas de gas, centrales eléctricas de vapor, incineradores de residuos, motores marinos y plantas petroquímicas. La reducción catalítica selectiva (RCS) se considera un enfoque útil para eliminar óxidos de nitrógeno generados a partir de fuentes estacionarias en vista de la eficacia tecnológica y económica. Se han notificado un amplio número de catalizadores para la eliminación eficaz de óxido nítrico usando amoníaco como agente reductor. Todos los catalizadores pueden clasificarse ampliamente en tres tipos, concretamente, metales nobles, óxidos de metal y zeolitas. Los metales nobles son muy activos para la reducción de NOx, pero no reducen selectivamente hasta N₂ debido a la oxidación del amoníaco. También podrían formarse productos secundarios como N₂O. Por consiguiente, los catalizadores de metales nobles se han reemplazado por catalizadores de óxidos de metal para RCS convencional y por zeolitas para aplicaciones de RCS a alta temperatura debido a su estabilidad térmica.

20 La RCS puede considerarse por tanto una tecnología bien probada con respecto a su aplicación con combustibles convencionales, no renovables. Sin embargo, a lo largo de las últimas dos décadas ha habido de manera global un interés creciente en la utilización de combustibles no convencionales como biomasa para la producción de energía. Biomasa tal como madera y paja son combustibles neutros con respecto al CO₂ que pueden ayudar a reducir el efecto invernadero. Según la última estimación oficial, Dinamarca tiene aproximadamente 165 PJ (petajulios) de recursos de biomasa residual incluyendo residuos, de los que sólo la mitad se usan actualmente. Los recursos residuales comprenden paja, que no es necesaria para fines animales, junto con biogás de estiércol, residuos orgánicos y residuos de industrias de la madera. Sin embargo, el potencial de los combustibles de biomasa a partir de un cambio en las cosechas es enorme. En Dinamarca se cultiva mucho trigo que puede reemplazarse por otras cosechas tales como maíz, conduciendo a una producción de biomasa mucho mayor al mismo tiempo que todavía se mantiene el mismo rendimiento para alimentos. Tal reorganización de las zonas de cultivo junto con unas cuantas otras opciones pueden conducir a un potencial de combustible de biomasa total de hasta 400 PJ.

35 En la UE, hasta la fecha, se han promulgado dos directivas vinculantes que fijan objetivos cuantitativos para combustibles y energías renovables en el suministro de energía actual y futuro hasta 2010. En la Directiva 2001/77/CE sobre la promoción de la electricidad producida a partir de recursos de energía renovable en el mercado de electricidad interno (2001) y la Directiva 2003/30/CE sobre la promoción del uso de biocombustibles u otros combustibles renovables para el transporte (2003), el objetivo para la electricidad renovable se fija en el 22%, el objetivo para los biocombustibles en el 5,75%, y el objetivo para el consumo de energía renovable total se fija en el 12%. Hasta 2020, estos objetivos deben ampliarse considerablemente según *EU Renewable Energy Road Map-Renewable energies in the 21st century: building a more sustainable future (2007)*. Dado que casi el 66% de la producción de energía renovable en la UE en 2004 se basaba en la biomasa (a continuación en el presente documento denominada bioenergía), la demanda de biomasa aumentará rápidamente durante este horizonte temporal.

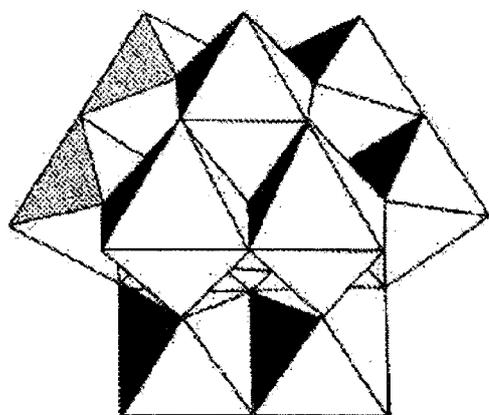
40 Se observa la misma tendencia en los EE.UU., donde las fuentes de biomasa proporcionan un porcentaje pequeño, pero en crecimiento de toda la energía consumida. En 2002, la biomasa suministró aproximadamente el 47 por ciento de toda la energía renovable consumida en los Estados Unidos. La generación de electricidad a partir de biomasa (excluyendo residuos sólidos municipales) representó aproximadamente el 11 por ciento de toda la generación a partir de fuentes renovables en los Estados Unidos. De hecho, la biomasa suministró más energía a los EE.UU. en 2002 que cualquier otra forma de energía renovable, incluyendo la energía hidroeléctrica. La biomasa suministró casi seis veces la energía de las fuentes geotérmica, solar y eólica combinadas. De manera global, la biomasa satisface aproximadamente el 14 por ciento de las necesidades energéticas mundiales.

45 Por tanto, se espera que el uso mundial de biomasa para la producción de energía mantenga una tendencia ascendente a pesar de su valor calórico bastante bajo.

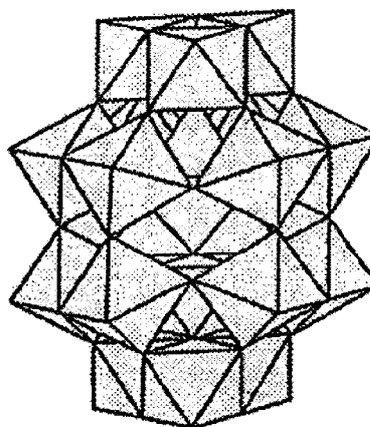
Los principales contaminantes que resultan de los biocombustibles son nitrógeno, cloro, potasio y silicio, siendo la principal emisión NOx, que puede reducirse significativamente aplicando la tecnología de RCS. Sin embargo, incluso aunque la RCS es una tecnología bien probada, su aplicación en combustibles no convencionales como biomasa

produce desafíos específicos. En particular, la desactivación del catalizador por biomasa que contiene metales alcalinos y la posterior reducción de la actividad es problemática. Los gases de chimenea procedentes de la incineración de combustible de biomasa normalmente contienen aproximadamente 200-1000 mg de KCl/Nm³ mientras que la incineración de carbón conduce sólo a niveles de ppm de KCl.

- 5 Los heteropoliácidos (HPA) y sales de los mismos son una clase de compuestos que han atraído mucho interés científico. Debido a su estructura única y las propiedades redox y ácidas resultantes, se han estudiado como posibles catalizadores para una variedad de reacciones. Los HPA presentan propiedades fisicoquímicas únicas, siendo su movilidad estructural y multifuncionalidad las más importantes para la catálisis. En consecuencia, la catálisis ácida y la oxidación selectiva son las principales áreas de aplicaciones catalíticas de los HPA.
- 10 El documento US 4182745 da a conocer un catalizador que comprende al menos una sal de metal de heteropoliácido, que está compuesto por una clase de heteropoliácido y uno o más metales seleccionados de un grupo de los primeros metales de transición de la tabla periódica. El catalizador puede usarse en la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno contenidos en gas residual que contiene óxidos de azufre y oxígeno para dar nitrógeno con amoníaco como agente reductor en presencia de un catalizador sólido sobre un soporte.
- 15 La clase de HPA puede describirse en términos generales amplios como un compuesto que contiene 1) un metal adicional tal como tungsteno, molibdeno o vanadio, 2) oxígeno, 3) un heteroátomo que es un elemento generalmente del bloque p de la tabla periódica, tal como silicio, fósforo o arsénico, y 4) átomos de hidrógeno ácidos. El/los heteroátomo(s) están situado(s) en el centro de la estructura del HPA con agrupaciones formadas por los metales adicionales y los átomos de oxígeno situados alrededor del/de los heteroátomo(s) colocado(s) centralmente.
- 20 Los grupos estructurales mejor conocidos de HPA son la estructura Keggin ($H_nXM_{12}O_{40}$) y la estructura Dawson ($H_nX_2M_{18}O_{62}$), en las que M indica los átomos adicionales y X es/son el/los heteroátomo(s). Las estructuras Keggin y Dawson existen en diferentes isómeros y pueden contener más de un tipo de átomos de metal adicionales. Por tanto, existe una gran variedad de posibles HPA. Un ejemplo de estructuras Keggin y Dawson se muestran a continuación en la tabla 1.
- 25 Tabla 1: Estructuras de HPA



Estructura Keggin



Estructura Dawson

- La mayoría de las aplicaciones catalíticas usan los HPA Keggin fácilmente disponibles y más estables, especialmente para catálisis ácida. Los HPA Keggin más típicos tales como $H_3PW_{12}O_{40}$ (TPA), $H_4SiW_{12}O_{40}$ (TSiA) y $H_3PMo_{12}O_{40}$ (MPA) están disponibles comercialmente. Los HPA presentan una acidez más fuerte (Brønsted) que catalizadores de ácido sólidos convencionales tales como óxidos ácidos y zeolitas. La fuerza como ácido de HPA Keggin disminuye en el orden: $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$. Los sitios de ácido en HPA son más uniformes y más fáciles de controlar que aquéllos en otros catalizadores de ácido sólidos. Habitualmente, los HPA que contienen tungsteno son los catalizadores de elección debido a su acidez más fuerte, mayor estabilidad térmica y menor potencial de oxidación en comparación con ácidos de molibdeno.
- 30 Se ha encontrado previamente que el ácido 12-tungstofosfórico $H_3PW_{12}O_{40}$ (TPA) puede absorber eficazmente NO a las temperaturas del gas de chimenea, y que tras un rápido calentamiento, el NO absorbido se descompone eficazmente en N_2 . Los resultados mostraron que la cantidad de NO_2 retenida en TPA depende fuertemente de la temperatura: aumentando desde 298 K alcanza un máximo en el intervalo de desde 423 hasta 573 K, y disminuye hasta valores pequeños desde 773 hasta 873 K. Los resultados mostraron adicionalmente que las cantidades de NO_2 perdidas a partir de la fase de gas siguen el orden $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40}$. Experimentos complementarios mostraron que la cantidad máxima de NO captada por el sólido es aproximadamente igual a la de NO_2 . La adsorción de NO se produce por medio de reemplazo con el agua estructural presente entre las unidades Keggin en heteropoliácidos. Se midieron las capacidades de adsorción/desorción de NO_x de TPA en condiciones de
- 35
- 40

mezcla de gas de escape pobre representativas con una mezcla de escape de coche real que contenía, por ejemplo, CO₂, H₂O e hidrocarburos. Los resultados propusieron un mecanismo tanto de absorción de NO_x como de desorción sobre TPA.

5 Posteriormente también se usaron extensamente óxidos de metal soportados sobre Pt/TPA y TPA para la disminución de NO_x principalmente, para las aplicaciones móviles. Recientemente, se cargó Pd en el H₃PW₁₂O₄₀ (TPA) dispersado sobre una superficie de SiO₂, y se aplicó el catalizador a la reducción selectiva de NO con hidrocarburos aromáticos para las aplicaciones estacionarias. El catalizador presentó alta actividad en la reducción de NO cuando se usaron hidrocarburos aromáticos ramificados tales como tolueno y xileno como reductores.

10 El efecto de desactivación de metales alcalinos sobre la actividad de catalizadores de V₂O₅/TiO₂ para las aplicaciones de quemado de biomasa en centrales eléctricas se ha notificado bien en la bibliografía. La mayoría de estos informes concluyen que aditivos venenosos (por ejemplo, potasio, bario) están afectando a los sitios de ácido de Brønsted, que son responsables de la adsorción de amoníaco, disminuyendo así tanto su número como su actividad en la reducción de NO. Uno de los posibles modos para aumentar la resistencia del catalizador a venenos alcalinos es el uso de soportes, que revelan propiedades ácidas altas o superácidas que interaccionarían de manera más fuerte con álcali que especies de vanadio. Una de tales características superácidas está disponible en heteropoliácidos también.

15 Los heteropoliácidos son ácidos de Brønsted fuertes típicos y catalizan una amplia variedad de reacciones en fases tanto homogéneas como heterogéneas ofreciendo procedimientos eficaces y más limpios. Para aplicaciones prácticas, es importante mejorar las propiedades físicas de HPA, por ejemplo mejorando la resistencia mecánica y térmica. Esto podría alcanzarse depositando HPA sobre un soporte adecuado al mismo tiempo que se conservan sus propiedades químicas (capacidad de absorción). La dispersión de HPA sobre soportes sólidos es importante para la aplicación catalítica debido a que la superficie específica de HPA no soportado es habitualmente baja, aunque se crean huecos intersticiales mediante los átomos de oxígeno terminales que unen los protones hidratados porque estos no están interconectados, el ácido sólido resultante tiene bajas áreas superficiales BET (N₂) de 1-10 m² g⁻¹.

20 En general, el HPA interacciona fuertemente con soportes a bajos niveles de carga, mientras que las propiedades a granel de HPA prevalecen a altos niveles de carga. Para superar estas desventajas, el HPA se soporta habitualmente sobre un portador adecuado que no sólo aumenta el área superficial disponible sino que también mejora el rendimiento catalítico. La selección del material de soporte apropiado debe tener en cuenta la fuerte acidez de los HPA. Si un soporte es de moderada a fuertemente básico (por ejemplo, Al₂O₃, MgO), la interacción con HPA es demasiado fuerte y conduce a una reacción ácido-base con pérdida de cristalinidad del HPA con una degradación completa de sus propiedades de almacenamiento. Si el soporte es fuertemente ácido (por ejemplo, SiO₂), existe una estructura de difracción de rayos X (XRPD) de HPA, pero el anclaje no está garantizado. En el caso de acidez media (por ejemplo, ZrO₂, TiO₂ y SnO₂), se conservan las propiedades estructurales y la actividad sigue siendo alta. En consecuencia, pueden seleccionarse soportes de óxidos a partir de su punto isoeléctrico (alrededor de 7).

25 Hasta donde conocen los inventores, el uso de HPA como promotor en la reducción catalítica selectiva de NO_x en gases de escape o chimenea obtenidos del quemado de biomasa no se dio a conocer en ninguna parte en la bibliografía. Además, el problema de los metales alcalinos que están presentes en gases de escape liberados en el quemado de biomasa, que normalmente conducirán a un envenenamiento rápido e irreversible de catalizadores de RCS de eliminación de NO_x comerciales convencionales no se comenta en la bibliografía.

30 En consecuencia existe todavía la necesidad de desarrollar catalizadores de RCS que puedan funcionar bien en las condiciones específicas y muy exigentes de la incineración de biomasa, y al mismo tiempo sean lo suficientemente robustos como para permitir un rendimiento ininterrumpido a lo largo de periodos de tiempo prolongados.

Sumario de la invención

35 En el presente trabajo, se estudió el efecto de promoción y la resistencia a álcalis de TiO₂ o ZrO₂ soportado sobre HPA con V₂O₅ como material activo sobre la actividad de la reacción de RCS con amoníaco como agente reductor. También se estudió la influencia de aditivos de óxido de potasio sobre la actividad de la reacción de RCS y se comparó con catalizadores de RCS de V₂O₅/TiO₂ tradicionales.

40 Además, se estudió el efecto de promoción y la resistencia a álcalis de TiO₂ soportado sobre HPA con Cu o Fe como material activo sobre la actividad de la reacción de RCS con amoníaco como agente reductor. También se estudió la influencia de aditivos de óxido de potasio sobre la actividad de la reacción de RCS y se comparó con catalizadores de RCS de Cu-TiO₂ y Fe-TiO₂ no promovidos. Se caracterizaron todos los catalizadores mediante diversas técnicas para permitir una discusión detallada de los efectos de composición sobre el rendimiento de RCS.

45 El primer aspecto de la presente invención se refiere al uso de un catalizador promovido por heteropoliácido (HPA) en la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno de gases que contienen una cantidad significativa de compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, catalizador que comprende:

- un material de soporte que tiene un punto isoeléctrico de alrededor de 7,

- un compuesto de metal activo catalítico, y
- HPA como promotor

eliminación que tiene lugar en presencia de un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de amoníaco, sales de amonio, urea o un derivado de urea o una disolución de los mismos.

5 El segundo aspecto de la invención se refiere a un método para proporcionar un catalizador promovido por heteropoliácido, que comprende las etapas de:

- suspender material de soporte secado en disolución acuosa del HPA de elección,
- secar la mezcla en suspensión a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 12 horas,
- impregnar en húmedo la mezcla en suspensión con un compuesto de metal,

10 - secar el catalizador impregnado a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 12 horas seguido por calcinación a 400-600°C durante aproximadamente 4 horas.

15 El tercer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno con un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de amoníaco, sales de amonio, urea o un derivado de urea o una disolución de los mismos de gases que resultan del quemado de biomasa, biomasa-combustible fósil combinados o que surgen de unidades de incineración de residuos estacionarias, procedimiento que comprende usar un catalizador que puede obtenerse mediante el método del segundo aspecto de la invención.

Breve descripción de las figuras

20 Las figuras 1a-c muestran patrones de difracción de rayos X de polvo (XRPD) de catalizadores de $V_2O_5/TPA-TiO_2$ (VTPATi) (figura 1a), $V_2O_5/MPATiO_2$ (VMPATi) (figura 1b) y $V_2O_5/TSiA-TiO_2$ (VTSiATi) (figura 1c) recientes a diversas temperaturas de calcinación y la figura 1d muestra los patrones de XRPD de VTPATi desactivado (KVTPATi), VMPATi desactivado (KVMPATi) y VTSiATi desactivado (KVTSiATi) calcinados a 400°C.

Las figuras 2a-b muestran los perfiles de desorción a temperatura programada de NH_3 (NH_3 -TPD) de catalizadores de HPA puros (figura 2a) y catalizadores de HPATi (figura 2b) calcinados a 400°C.

25 Las figuras 3a-b muestran los perfiles de NH_3 -TPD de catalizadores de VTPATi, VMPATi y VTSiATi recientes (figura 3a) y desactivados (figura 3b) calcinados a 400°C.

La figura 4 muestra el efecto de la temperatura de calcinación sobre la acidez total de catalizadores de VTPATi, VMPATi y VTSiATi.

30 Las figuras 5a-b muestran la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de primer orden para la RCS de NO con catalizadores de TPA, MPA y TSiA calcinados a 400°C (figura 5a) y catalizadores de TPATi, MPATi y TSiATi calcinados a 400°C (figura 5b). Las condiciones de reacción son 1000 ppm de NO, 1100 ppm de NH_3 , el 3,5% de O_2 , el 2,3% de H_2O y el resto N_2 .

35 Las figuras 6a-c muestran la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de primer orden para la RCS de NO con catalizadores de VTPATi reciente (figura 6a), VMPATi reciente (figura 6b) y VTSiATi reciente (figura 6c) calcinados a la temperatura indicada (°C) y la figura 6d muestra la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de primer orden para la RCS de NO con catalizadores desactivados calcinados a 400°C. Las condiciones de reacción son 1000 ppm de NO, 1100 ppm de NH_3 , el 3,5% de O_2 , el 2,3% de H_2O y el resto N_2 .

La figura 7 muestra la actividad relativa de catalizadores de KVTPATi, KVMPATi y KVTSiATi y KVTi no promovido (V_2O_5/TiO_2) calcinados a 400°C.

40 Las figuras 8a-b muestran la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de primer orden para la RCS de NO con catalizadores de VTPAZr (VTPA-ZrO₂), VMPAZr (VMPA-ZrO₂), VTSIAZr (VTSiA-ZrO₂) y VZr (V-ZrO₂) recientes (figura 8a) y desactivados (figura 8b) calcinados a 400°C. Las condiciones de reacción son 1000 ppm de NO, 1100 ppm de NH_3 , el 3,5% de O_2 , el 2,3% de H_2O y el resto N_2 .

45 La figura 9a muestra los patrones de XRPD de catalizadores de Cu-TPATi (Cu/TPA-TiO₂), Cu-MPATi (Cu/MPA-TiO₂) y Cu-TSiATi (Cu/TSiA-TiO₂), y la figura 9b muestra los patrones de XRPD de catalizadores de Fe-TPATi (Fe/TPA-TiO₂), Fe-MPATi (Fe/MPA-TiO₂) y Fe-TSiATi (Fe/TSiA-TiO₂).

Las figuras 10a-b muestran los perfiles de NH_3 -TPD de catalizadores de Cu-TPATi, Cu-MPATi y Cu-TSiATi recientes (figura 10a) y desactivados (figura 10b), y las figuras 10c-d muestran los perfiles de NH_3 -TPD de catalizadores de Fe-TPATi, Fe-MPATi y Fe-TSiATi recientes (figura 10c) y desactivados (figura 10d).

50 Las figuras 11a-b muestran la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de primer orden para la RCS de NO con catalizadores de Cu-TPA, Cu-MPA y Cu-TSiA recientes (figura 11a) y desactivados (figura 11b). Las

condiciones de reacción son 1000 ppm de NO, 1100 ppm de NH₃, el 3,5% de O₂, el 2,3% de H₂O y el resto N₂.

Las figuras 12a-b muestran la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de primer orden para la RCS de NO con catalizadores de Fe-TPA, Fe-MPA y Fe-TSiA recientes (figura 12a) y desactivados (figura 12b). Las condiciones de reacción son 1000 ppm de NO, 1100 ppm de NH₃, el 3,5% de O₂, el 2,3% de H₂O, el resto N₂.

- 5 La figura 13a muestra la actividad relativa de catalizadores de Cu-TPA, Cu-MPA, Cu-TSiA y Cu no promovido sobre TiO₂, y la figura 13b muestra la actividad relativa de catalizadores de Fe-TPA, Fe-MPA y Fe-TSiA y Fe no promovido sobre TiO₂.

Descripción detallada de la invención

- 10 El primer aspecto de la presente invención se refiere al uso de un catalizador promovido por heteropolíácido (HPA) en la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno de gases que contienen una cantidad significativa de compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, catalizador que comprende:

- un material de soporte que tiene un punto isoeléctrico de alrededor de 7,
- un compuesto de metal activo catalítico, y
- HPA como promotor

- 15 eliminación que tiene lugar en presencia de un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de amoníaco, sales de amonio, urea o un derivado de urea o una disolución de los mismos.

En una realización de la invención según el primer aspecto, dicha disolución es una disolución acuosa.

- 20 Los sitios de ácido en HPA son más uniformes y más fáciles de controlar que aquéllos en otros catalizadores de ácido sólidos. Los HPA presentan una acidez más fuerte (Bronsted) que catalizadores de ácido sólidos convencionales tales como óxidos ácidos y zeolitas. Los HPA Keggin más típicos tales como H₃PW₁₂O₄₀ (TPA), H₄SiW₁₂O₄₀ (TSiA) y H₃PMo₁₂O₄₀ (MPA) están disponibles comercialmente y son estables. La fuerza como ácido de HPA Keggin disminuye en el orden: H₃PW₁₂O₄₀ > H₄SiW₁₂O₄₀ > H₃PMo₁₂O₄₀ > H₄SiMo₁₂O₄₀. Habitualmente, los HPA de tungsteno son los catalizadores de elección debido a su acidez más fuerte, mayor estabilidad térmica y menor potencial de oxidación en comparación con ácidos de molibdeno. Al ser ácidos más fuertes, los HPA son
- 25 generalmente catalizadores más activos que los catalizadores de ácido sólidos convencionales, lo que permite un funcionamiento eficaz en condiciones más suaves.

- 30 La dispersión de HPA sobre soportes sólidos es importante para la aplicación catalítica porque la superficie específica de HPA no soportado es habitualmente baja. Los HPA se soportan habitualmente sobre un portador adecuado que no sólo aumenta el área superficial disponible sino que también mejora el rendimiento catalítico. La selección del material de soporte apropiado debe tener en cuenta la fuerte acidez de los HPA. Si un soporte es de moderada a fuertemente básico (por ejemplo, Al₂O₃, MgO), la interacción con HPA es demasiado fuerte y conduce a una reacción ácido-base con pérdida de cristalinidad de HPA con una degradación completa de sus propiedades de almacenamiento. Si el soporte es fuertemente ácido (por ejemplo, SiO₂), existe una estructura de XRD de HPA, pero el anclaje no está garantizado. En el caso de acidez media (por ejemplo, ZrO₂, TiO₂ y SnO₂), se conservan las
- 35 propiedades estructurales y la actividad sigue siendo alta. En consecuencia, pueden seleccionarse soportes de óxidos a partir de su punto isoeléctrico (alrededor de 7).

A partir de estos resultados, y con el fin de mejorar el rendimiento de los óxidos de titanio y zirconio sencillos, se eligen preferiblemente materiales de TiO₂ y ZrO₂ como soporte para HPA en la presente invención.

En una realización del primer aspecto de la invención, el material de soporte es TiO₂.

- 40 En una realización del primer aspecto de la invención, el material de soporte es ZrO₂.

En una realización del primer aspecto de la invención, el HPA es un HPA de estructura tipo Keggin.

En una realización del primer aspecto de la invención, el HPA es TPA.

En una realización del primer aspecto de la invención, el HPA es TSiA.

En una realización del primer aspecto de la invención, el HPA es MPA.

- 45 En una realización del primer aspecto de la invención, el HPA puede ser una mezcla de TPA y/o TSiA y/o MPA.

En una realización adicional del primer aspecto de la invención, el compuesto de metal activo catalítico es un compuesto de vanadio. Se usa tradicionalmente V₂O₅ como material activo en reacciones de RCS.

En una realización del primer aspecto de la invención, el compuesto de metal activo catalítico es vanadio y el material de soporte es TiO₂.

En una realización del primer aspecto de la invención, el compuesto de metal activo catalítico es vanadio y el material de soporte es ZrO_2 .

De manera global, catalizadores de VMPA, VTPA y VTSiA mostraron valores de constante de velocidad máxima (k_{max}) de 803, 966 y 963 $cm^3/g \cdot s$ respectivamente en sus condiciones óptimas. Los valores de constante de velocidad son mucho mayores que los del catalizador de $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ comercial y catalizadores de V_2O_5/ZrO_2 sulfatado altamente activos (430 $cm^3/g \cdot s$). Esta comparación con la constante de velocidad másica proporciona una idea clara sobre la capacidad de los HPA para potenciar la reacción de RCS.

En otra realización adicional del primer aspecto de la invención, el compuesto de metal activo catalítico es un compuesto de cobre.

En otra realización adicional del primer aspecto de la invención, el compuesto de metal activo catalítico es un compuesto de hierro.

Los catalizadores de metal de cobre (Cu) y hierro (Fe) son posibles alternativas a los sistemas a base de vanadio tóxicos. Los catalizadores promovidos por Cu-HPA y Fe-HPA mostraron una mejor resistencia a la desactivación en comparación con la de los dos catalizadores de Cu y Fe no promovidos. Se desactivaron gravemente Cu- TiO_2 y Fe- TiO_2 no promovidos tras la adición de potasio mientras que los catalizadores promovidos por HPA correspondientes mostraron una resistencia al potasio apreciable. El orden de los catalizadores de Cu en cuanto a actividad restante relativa tras el dopado con potasio era: Cu-TPA>Cu-MPA>Cu-TSiA>Cu y el de catalizadores de Fe era: Fe-TSiA>Fe-TPA>FeMPA>Fe. Se encontró que estos órdenes de resistividad a álcalis se correlacionaban bien con la acidez superficial relativa de los catalizadores. En consecuencia, la desactivación con potasio también era significativamente menor en los catalizadores de Cu y Fe promovidos en comparación con la de catalizadores de RCS tradicionales.

Una realización de la invención también proporciona el uso de un catalizador de la invención que comprende el 0,5-5%; el 1-4%, el 2-3,5% o alrededor del 3% p/p del compuesto de metal activo catalítico. En una realización preferida, la invención proporciona el uso de un catalizador de la invención que comprende alrededor del 3% p/p del compuesto de metal activo catalítico.

Una realización de la invención también proporciona el uso de un catalizador que comprende el 5-30% p/p del material de soporte.

El soporte se impregna en una realización particularmente preferida con un compuesto de vanadio para lograr una carga final del 3% p/p de V_2O_5 tras la calcinación. El soporte se impregna en una realización particularmente con un compuesto de cobre para lograr una carga final del 3% p/p de Cu tras la calcinación. El soporte se impregna en una realización particularmente preferida con un compuesto de hierro para lograr una carga final del 3% p/p de Fe tras la calcinación. Se usa comúnmente amoníaco para la reducción de óxidos de nitrógeno hasta nitrógeno y agua mediante los catalizadores de heteropoliácido de la invención, aunque materiales "de tipo amoníaco" sólidos como sales de amonio, urea y derivados de urea que pueden convertirse en amoníaco en las condiciones de reacción para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno de gases, pueden ser alternativas económicamente viables y menos peligrosas al amoníaco. Además pueden usarse disoluciones (por ejemplo, disoluciones acuosas) de amoníaco, sales de amonio, urea y derivados de urea para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno de gases. Por tanto, en una realización de la invención, la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno tiene lugar en presencia de una sal de amonio. En otra realización, la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno tiene lugar en presencia de urea o un derivado de urea. En una realización preferida, la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno tiene lugar en presencia de amoníaco.

Los catalizadores de la presente invención presentan una actividad útil a lo largo de un intervalo de temperatura muy amplio. Por tanto, en una realización, la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno tiene lugar a una temperatura de entre 350 y 540°C. En una realización preferida la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno tiene lugar entre 400 y 500°C, donde los catalizadores de la presente invención tienen su mayor actividad. Para los catalizadores de VMPA se observan valores de k_{max} a 440°C y para catalizadores de VTPA y VTSiA se observan valores de k_{max} a 460°C. Para los catalizadores de Cu-MPA, Cu-TSiA y Cu-TPA se observan valores de k_{max} a aproximadamente 400°C y para catalizadores de Fe-MPA se observan valores de k_{max} a aproximadamente 420°C mientras que para catalizadores de Fe-TSiA y Fe-TPA se observan valores de k_{max} a aproximadamente 470°C.

En una realización específica, el catalizador de RCS se impregna con potasio para lograr una carga final de aproximadamente 100 μmol de K (como óxido de potasio, K_2O) por g de catalizador tras la calcinación.

El dopado de los catalizadores óptimos con potasio (razón molar K/V = 0,3 o 100 $\mu mol/g$) dio como resultado una disminución en la actividad y un pequeño desplazamiento de k_{max} hacia menor temperatura (figura 6d). Una posible explicación para tal desplazamiento de temperatura es que la carga de potasio redujo la actividad de la principal reacción de RCS de NO mientras que la velocidad de la reacción secundaria de oxidación de amoníaco permaneció constante o incluso aumentó.

Todos los catalizadores de HPA dopados con potasio mostraron perfiles similares a los de catalizadores no

dopados. El catalizador de KVMPA mostró un valor de k_{max} a 400°C y los catalizadores de VTPA y VTSiA mostraron k_{max} a 440°C. Especialmente, la disminución mostrada en k_{max} desde 500 hasta 155 cm³/g·s del catalizador de VT implica el grave efecto de envenenamiento de álcali en ausencia de los HPA. En el catalizador de VT, el potasio parece coordinarse preferiblemente con los sitios de vanadio y los hace inactivos para la reacción de RCS.

5 Los catalizadores promovidos por HPA mostraron mejor resistencia a la desactivación en comparación con la del catalizador de VT (figura 7). Los catalizadores de VT mostraron una actividad relativa del 33% y la de los catalizadores de VMPA, VTPA, VTSiA mostraron el 88%, el 81%, el 71%, respectivamente a 400°C. Para todos los catalizadores, la desactivación aumenta con la temperatura de reacción que está relacionada con el desplazamiento de la actividad máxima hacia menores temperaturas para catalizadores envenenados con potasio. Especialmente, el catalizador de VMPA es mucho más resistente a venenos de álcali en comparación con otros catalizadores. Esto podría deberse al rendimiento a baja temperatura de este catalizador así como a su moderada pérdida de acidez tras el envenenamiento con potasio. Por consiguiente, la desactivación con potasio fue significativamente menor en los presentes catalizadores en comparación con la de catalizadores para RCS tradicionales. El catalizador de V₂O₅-WOx/ZrO₂ altamente activo notificado en la bibliografía para aplicaciones de quemado de biomasa mostró una actividad relativa del 40% incluso con una menor concentración de potasio de únicamente 80 μmol/g.

Por tanto, los catalizadores de V₂O₅/TiO₂ promovidos con HPA son catalizadores prometedores para aplicaciones de RCS de centrales eléctricas de quemado de carbón así como de quemado de biomasa.

El segundo aspecto de la invención se refiere a un método para proporcionar un catalizador promovido por heteropolíacido, que comprende las etapas de:

- 20 - suspender material de soporte secado en disolución acuosa del HPA de elección,
 - secar la mezcla en suspensión a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 12 horas, creando un soporte,
 - impregnar en húmedo el soporte con un compuesto de metal,
 - secar el catalizador impregnado a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 12 horas seguido por calcinación a 400-600°C durante aproximadamente 4 horas.

En una realización del segundo aspecto de la invención, el material de soporte es TiO₂.

En una realización del segundo aspecto de la invención, el material de soporte es ZrO₂.

En una realización del segundo aspecto de la invención, el HPA es un HPA de estructura Keggin.

En una realización del segundo aspecto de la invención, el HPA es TPA.

30 En una realización del segundo aspecto de la invención, el HPA es TSiA.

En una realización del segundo aspecto de la invención, el HPA es MPA.

En una realización del segundo aspecto de la invención, el HPA puede ser una mezcla de TPA y/o TSiA y/o MPA.

En una realización adicional del segundo aspecto de la invención, el compuesto de metal es un compuesto de vanadio.

35 En otra realización adicional del segundo aspecto de la invención, el compuesto de metal es un compuesto de cobre.

En otra realización adicional del segundo aspecto de la invención, el compuesto de metal es un compuesto de hierro.

El soporte se impregna preferiblemente con el compuesto de metal para lograr una carga final del 0,5-5%; el 1-4%, el 2-3,5% o alrededor del 3% p/p del compuesto de metal activo catalítico tras la calcinación.

40 El soporte se impregna con el compuesto de HPA para lograr una carga final del 5-30%; el 10-20%, o alrededor del 15% p/p del material de soporte tras la calcinación.

La impregnación se lleva a cabo preferiblemente para lograr una carga final del 3% p/p del compuesto de metal activo catalítico tras la calcinación.

45 La impregnación se lleva a cabo en una realización particularmente preferible con un compuesto de vanadio para lograr una carga final del 3% p/p de V₂O₅ tras la calcinación.

La impregnación se lleva a cabo en una realización particularmente preferible con un compuesto de cobre para lograr una carga final del 3% p/p de Cu tras la calcinación.

La impregnación se lleva a cabo en una realización particularmente preferible con un compuesto de hierro para lograr una carga final del 3% p/p de Fe tras la calcinación.

El compuesto de vanadio se elige convenientemente de vanadato de amonio, oxalato de vanadio u otro compuesto de vanadio soluble de manera acuosa conocido por el experto.

5 El compuesto de cobre es convenientemente nitrato de cobre u otro compuesto de cobre soluble de manera acuosa conocido por el experto.

El compuesto de hierro es convenientemente nitrato de hierro u otro compuesto de hierro soluble de manera acuosa conocido por el experto.

10 En una realización específica del segundo aspecto de la invención, el método comprende además la etapa de impregnar el catalizador de RCS con potasio para lograr una carga final de aproximadamente 100 μmol de K (como óxido de potasio, K_2O) por g de catalizador tras la calcinación.

15 Se encontró que los catalizadores de heteropoliácido obtenidos mediante el método del segundo aspecto de la presente invención muestran alta resistividad al envenenamiento tras el dopado con óxido de potasio (100 $\mu\text{mol/g}$) y por tanto pueden mantener una alta actividad catalítica incluso cuando se exponen a gases que contienen cantidades significativas de compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos. Se cree que la resistencia al envenenamiento se debe a una combinación única de alta área superficial, acidez y estructura de los HPA.

En una realización específica, la invención proporciona un catalizador que puede obtenerse mediante el método del segundo aspecto de la presente invención.

20 En una realización preferida de la invención, los catalizadores de heteropoliácido obtenidos mediante el método del segundo aspecto de la presente invención tienen una gran área superficial y una alta acidez total.

25 El tercer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno con un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de amoniaco, sales de amonio, urea o un derivado de urea o una disolución de los mismos de gases que resultan del quemado de biomasa, biomasa-combustible fósil combinados, o que surgen de unidades de incineración de residuos estacionarias, procedimiento que comprende usar un catalizador que puede obtenerse mediante el método del segundo aspecto de la invención.

30 En una realización adicional, la invención se refiere a un procedimiento para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno con un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de amoniaco, sales de amonio, urea o un derivado de urea o una disolución de los mismos de gases que resultan del quemado de biomasa, biomasa-combustible fósil combinados, o que surgen de unidades de incineración de residuos estacionarias, gases que contienen cantidades significativas de humedad, normalmente entre el 2-20% de H_2O o entre el 10-15% de H_2O , procedimiento que comprende usar un catalizador que puede obtenerse mediante el método del segundo aspecto de la invención.

35 En una realización adicional, la invención se refiere a un procedimiento para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno con un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de amoniaco, sales de amonio, urea o un derivado de urea o una disolución de los mismos de gases que resultan del quemado de biomasa, biomasa-combustible fósil combinados, o que surgen de unidades de incineración de residuos estacionarias, gases que contienen cantidades significativas de compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, tales como, por ejemplo, hasta varios cientos de mg de potasio por m^3 de gas, procedimiento que comprende usar un catalizador que puede obtenerse mediante el método del segundo aspecto de la invención.

40 En una realización de la invención según el tercer aspecto, dicha disolución de amoniaco, sales de amonio, urea o un derivado de urea es una disolución acuosa.

Según una realización de la invención, el catalizador según la invención se proporciona en una forma que proporciona resistencia mínima a los gases de chimenea, tales como pérdida de presión mínima, al mismo tiempo que todavía se proporciona una conversión catalítica fiable de NO_x en N_2 .

45 Una realización de la invención se refiere a un procedimiento de eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno con amoniaco de gases que resultan del quemado de biomasa, biomasa-combustible fósil combinados o que surgen de unidades de incineración de residuos a una temperatura de desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 600°C, procedimiento que comprende usar un catalizador que puede obtenerse mediante el método del segundo aspecto de la invención. En una realización preferida, la temperatura es de alrededor de 400°C.

50 Comúnmente, para aplicaciones a baja temperatura, tales como la colocación de la unidad de catalizador en el conducto de gas de chimenea tras la filtración del polvo en plantas de incineración de residuos, la temperatura del gas de chimenea está en el intervalo de 150-300°C. En el caso de aplicaciones a alta temperatura, tales como la colocación de la unidad de catalizador en posiciones con alto contenido en polvo en el conducto de gas de chimenea, la temperatura del gas de chimenea está a menudo en el intervalo de 340-420°C. Para aplicaciones a temperatura intermedia, la temperatura del gas de chimenea está en la zona de aproximadamente 250-370°C. Los

catalizadores de la presente invención pueden colocarse en posiciones con alto contenido en polvo en el conducto de gas de chimenea debido a su resistividad superior al envenenamiento por metales alcalinos, lo que les permite catalizar la reacción de NOx con una constante de velocidad mucho mayor que si se colocaran tras un filtro de polvo donde la temperatura es menor.

5 Comúnmente, se proporcionan una o más unidades de intercambio de calor con el fin de utilizar la energía térmica del gas de chimenea. En una realización, el procedimiento de RCS según la invención tiene lugar antes de una unidad de intercambio de calor. En una realización adicional, el procedimiento de RCS se realiza tras una unidad de intercambio de calor. Aún en otra realización, el procedimiento de RCS tiene lugar entre unidades de intercambio de calor. Todavía en otra realización, se proporcionan medios de control del calor con el fin de controlar la temperatura del gas de chimenea antes de y/o durante la RCS. De ese modo la eficacia del procedimiento de RCS puede controlarse y/u optimizarse para el respectivo catalizador según la invención, y su perfil de temperatura con respecto a la actividad catalítica. Tales medios de control del calor pueden comprender medios para alterar la velocidad de combustión, medios para alterar el flujo de gas y similares. Generalmente, tales medios se conocen bien en la técnica.

15 Muy a menudo, combustibles que contienen metales alcalinos así como metales alcalinotérreos también contendrán cantidades significativas de metales alcalinos así como metales alcalinotérreos en los gases de chimenea resultantes tras la incineración o el quemado. Combustibles fósiles, tales como petróleo, gas natural y carbón contienen menores cantidades de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Los residuos, tales como residuos quemados en plantas de incineración de residuos contienen altos niveles de metales alcalinos así como metales alcalinotérreos. La biomasa o el combustible de biomasa tal como paja, virutas de madera y briquetas de madera contienen niveles muy altos de metales alcalinos, especialmente K, así como metales alcalinotérreos. En el caso de cenizas volantes del quemado de paja, los metales alcalinos y metales alcalinotérreos pueden comprender hasta la mitad del peso total de las cenizas volantes. Gases de chimenea procedentes de la incineración de combustible de biomasa normalmente contienen aproximadamente 200-1000 mg de KCl/Nm³, mientras que la incineración de carbón conduce sólo a niveles de ppm de KCl.

25 Mediante el uso de un catalizador según la invención, la vida útil puede aumentarse significativamente en comparación con catalizadores convencionales que no son de heteropoliácidos. En una realización de la invención, la vida útil del catalizador aumenta en un factor de al menos 1,5; 1,5-3,0; 3,0-5,0; 5,0-10; o 100, en comparación con un catalizador similar/comparable. En una realización adicional de la invención, la vida útil del catalizador según la invención es de 2-5 veces en comparación con un catalizador comparable. Aparte de beneficios económicos, esto también proporciona una mayor flexibilidad con respecto al intercambio y/o limpieza del catalizador. Mediante una ventana más grande de oportunidades para cuándo cerrar la planta para el intercambio, la limpieza o la reactivación del catalizador, pueden evitarse periodos de tiempo sensibles. Para muchas aplicaciones, un cierre durante el verano es menos caro que durante el invierno.

35 Un catalizador según la presente invención puede tratarse y manipularse usando métodos y técnicas convencionales en el campo. El catalizador también puede limpiarse/lavarse y reciclarse.

40 En el contexto de la presente invención, los términos "alrededor", "aproximadamente" o "de manera aproximada" se usan de manera intercambiable y se refieren al valor reivindicado, y pueden incluir variaciones de hasta el +/- 0,1%, +/- 1% o +/- 10%. Los términos "alrededor", "aproximadamente" o "de manera aproximada" también pueden reflejar el grado de incertidumbre y/o variación que es común y/o generalmente aceptada en la técnica.

La presente invención se entenderá mejor tras leer los siguientes ejemplos no limitativos.

Parte experimental

Preparación y caracterización de catalizadores

45 Se prepararon los heteropoliácidos soportados sobre TiO₂ de tipo anatasa H₃PW₁₂O₄₀ (TPA), H₄SiW₁₂O₄₀ (TSiA) y H₃PMo₁₂O₄₀ (MPA) suspendiendo una cantidad conocida de polvo secado de TiO₂ de tipo anatasa en disolución acuosa de los heteropoliácidos correspondientes. Se secó la mezcla en suspensión (carga de heteropoliácidos óptima, 15%) a 120°C durante 12 h. Se prepararon catalizadores modificados con el 3% en peso de V₂O₅ mediante impregnación en húmedo disolviendo la cantidad requerida de metavanadato de amonio (Aldrich, 99,999%) como precursor en disolución de ácido oxálico 2 M en los soportes de TiO₂ puro y HPA-TiO₂.

50 Se prepararon catalizadores modificados con el 3% en peso de Cu o Fe mediante impregnación en húmedo añadiendo la cantidad requerida de disolución de nitrato de cobre o nitrato de hierro (Aldrich, 99,999%) a los soportes de TiO₂ puro o HPA-TiO₂.

55 De manera similar, se prepararon los heteropoliácidos soportados sobre ZrO₂ H₃PW₁₂O₄₀ (TPA), H₄SiW₁₂O₄₀ (TSiA) y H₃PMo₁₂O₄₀ (MPA) suspendiendo una cantidad conocida de polvo secado de ZrO₂ de tipo anatasa en disolución acuosa de los heteropoliácidos correspondientes. Se secó la mezcla en suspensión (carga de heteropoliácidos óptima, 15%) a 120°C durante 12 h. Se prepararon catalizadores modificados con el 3% en peso de V₂O₅ mediante impregnación en húmedo disolviendo la cantidad requerida de metavanadato de amonio (Aldrich, 99,999%) como

precursor en disolución de ácido oxálico 2 M en los soportes de ZrO₂ puro y HPA-ZrO₂.

Se preparó el catalizador dopado con potasio mediante coimpregnación con una disolución de KNO₃ (Aldrich, 99,999%) para obtener una carga de potasio de 100 μmol/g de catalizador correspondiente a una razón molar K/V de 0,3. Entonces se secó en horno cada catalizador impregnado a 120°C durante 12 h seguido por calcinación a 400-600°C durante 4 h antes de su uso.

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X de polvo (XRPD) con un difractómetro de polvo G670 de Huber usando radiación K α de Cu dentro de un intervalo de 2 θ de 10-60° en escalones de 0,02°. Se determinó el área superficial BET de la muestra a partir de mediciones de fisiorción de nitrógeno con aproximadamente 100 mg de muestra a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) con un instrumento ASAP 2010 de Micromeritics. Se calentaron las muestras hasta 200°C durante 1 h antes de la medición.

Se realizaron experimentos de desorción a temperatura programada de NH₃ (NH₃-TPD) con un instrumento Autochem-II de Micromeritics. En un experimento de TPD típico, se colocaron aproximadamente 100 mg de muestra secada en un tubo de cuarzo y se pretrataron en flujo de He a 500°C durante 2 h. Entonces, se disminuyó la temperatura hasta 100°C y se trató la muestra con gas de NH₃ anhidro (Air Liquide, NH₃ al 5% en He). Tras la desorción de NH₃, se purgó la muestra con He (50 ml/min) durante 100 min a 100°C. Finalmente, se llevó a cabo la operación de TPD calentando la muestra desde 100 hasta 700°C (10°C/min) bajo un flujo de He (25 ml/min).

Mediciones de actividad catalítica

Se llevaron a cabo las mediciones de actividad de RCS a presión atmosférica en un reactor de cuarzo de lecho fijo cargado con 20 mg de muestras de catalizador fraccionadas (180-300 μm) colocadas entre dos capas de lana de cuarzo inerte. Se ajustó la composición de gas reactante a 1000 ppm de NO, 1100 ppm de NH₃, el 3,5% de O₂, el 2,3% de H₂O y el resto N₂ mezclando el 1% de NO/N₂ ($\pm 0,1\%$ abs.), el 1% de NH₃/N₂ (0,005% abs.), O₂ ($\geq 99,95\%$) y el resto N₂ ($\geq 99-999\%$) (Air Liquide) usando controladores de flujo másico EL-Flow F-201C/D de Bronkhorst. Se mantuvo la velocidad de flujo total a 300 ml/min (condiciones ambientales).

Durante los experimentos, se elevó la temperatura gradualmente desde 200 hasta 540°C a la vez que se monitorizaron de manera continua las concentraciones de NO y NH₃ mediante el analizador de gases NH₃-NO_x quimioluminiscente modelo 10A de Thermo Electron. Se representa la actividad catalítica como la constante de velocidad de primer orden (cm³/g·s), puesto que se sabe que la reacción de RCS es de primer orden con respecto a NO en condiciones estequiométricas de NH₃. Se obtuvieron las constantes de velocidad de primer orden en condiciones de flujo pistón a partir de la conversión de NO como:

$$k = - (F_{NO} / (m_{cat} \times C_{NO})) \ln (1-X)$$

donde F_{NO} indica la velocidad de alimentación molar de NO (mol/s), m_{cat} el peso de catalizador, C_{NO} la concentración de NO (mol/cm³) en el gas de entrada y X la conversión fraccionada de NO.

Resultados y discusión

Para entender la estabilidad térmica de los catalizadores, es muy conveniente estudiar las transformaciones de fases cristalinas de los materiales. Para titanía pura (TiO₂) se observó un comportamiento amorfo por debajo de 350°C correspondiente al que consiste en una mezcla de las fases anatasa, brookita y rutilo. Cuando se aumentó la temperatura de calcinación, aumentó la cantidad de la fase anatasa y se volvió predominante a 500°C. Tras calentar a 700°C, la fase anatasa de titanía se transformó por completo en la fase rutilo. Los patrones de XRD de los catalizadores con una carga del 15% de TPA calcinados a 700°C muestran el papel de TPA que influye enormemente en la cristalización de hidróxido de titanio para dar titanía y el desarrollo de nuevas propiedades de textura con la temperatura en comparación con titanía pura.

Se muestran los patrones de difracción de rayos X de polvo (XRPD) de muestras de VTPATi (V₂O₅/TPA-TiO₂), VMPATi (V₂O₅/MPA-TiO₂) y VTSiATi (V₂O₅/TSiA-TiO₂) calcinadas a diversas temperaturas en las figuras 1a-c. A 400°C no se observaron líneas de difracciones que se atribuyan a V₂O₅ o HPA cristalinos, sólo pueden observarse los patrones de TiO₂ de soporte lo que indica que el vanadio y los HPA están altamente dispersados sobre el soporte. Ambas fases anatasa (2 θ = 25,3°, 37,9°, 47,8° y 54,3°) y rutilo muy pequeño (2 θ = 27,4°, 36,1° y 54,2°) están presentes en los catalizadores. Puede observarse transformación parcial a rutilo a 600°C y la transformación en la fase rica en rutilo sucede a 700°C. La intensidad de la fase rutilo es variable para cada catalizador y están en el orden VMPATi>VTSiATi>VTPATi.

A la temperatura de calcinación de 700°C, pueden observarse algunos productos de descomposición de HPA (MoO₃ y WO₃) junto con soporte de fase rica en rutilo. Los catalizadores dopados con potasio (figura 1d) mostraron un aumento adicional en la fase rutilo y están en el orden KVMPATi>KVTSiATi>KVTPATi. Esto confirma que la presencia de vanadio o potasio acelera adicionalmente la transformación de la fase anatasa a rutilo con la temperatura de calcinación creciente.

Se resumen los resultados del área superficial BET de N₂ en la tabla 2 y la tabla 3 para catalizadores recientes y desactivados con potasio calcinados a 400°C.

Tabla 2: Resultados de área superficial y NH₃-TPD de catalizadores recientes calcinados a 400°C.

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Acidez (μmol/g)	T _{max} de desorción	
			T _{max1}	T _{max2}
VTi	128	571	-----	-----
VTPATi	88	839	281	417
VTSiATi	96	809	265	401
VMPATi	90	787	256	350

Tabla 3: Resultados de área superficial y NH₃-TPD de catalizadores dopados con potasio (K) calcinados a 400°C.

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Acidez (μmol/g)	T _{max} de desorción	
			T _{max1}	T _{max2}
KVTi	120	108	-----	-----
KVTPATi	80	503	178	338
KVTSiATi	90	463	194	344
KVMPATi	82	491	193	342

5 El área superficial del catalizador de VTi (V₂O₅-TiO₂) mostró ser de 128 m²/g cuando la de catalizadores promovidos por HPA mostró una pequeña disminución. Los catalizadores desactivados con potasio mostraron una disminución adicional en el área superficial que podría deberse a fenómenos de bloqueo de poros.

10 La desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco o piridina es un método usado frecuentemente para determinar la acidez superficial de catalizadores sólidos así como la distribución de fuerza como ácido. A menudo se aplica amoníaco como molécula sonda debido a su pequeño tamaño molecular, estabilidad y alta fuerza como base (pKa = 9,2). En la presente investigación, se han llevado a cabo las mediciones de acidez mediante el método de NH₃-TPD.

15 La cantidad total de amoníaco adsorbido, que se determina a partir del área bajo la curva de TPD, corresponde a amoníaco molecular adsorbido en sitios de Lewis (aproximadamente a 200°C) y amoníaco adsorbido como iones amonio en grupos hidroxilo ácidos de Brønsted (por encima de 300°C). Además, en mediciones de NH₃-TPD, la temperatura de la desorción de amoníaco máxima refleja la fuerza relativa de los sitios de ácido. La fuerza como ácido de los catalizadores puede describirse de la mejor manera con sus temperaturas de desorción. Todos los catalizadores mostraron dos regiones de desorción de amoníaco; una debida a una fuerza como ácido moderada (región de alta T_{max2}) y la otra debida a una débil fuerza como ácido (región de baja T_{max1}). Se observó el pico de T_{max1} atribuido a los sitios de ácido débil a aproximadamente 200°C, mientras que se observó el pico de T_{max2} atribuido a los sitios de ácido fuerte entre 300-500°C.

25 Las figuras 2a-b muestran los patrones de desorción de NH₃-TPD de los catalizadores de HPA puros (figura 2a) y HPATi (figura 2b) en el intervalo de temperatura de 100-650°C. Los HPA puros mostraron un pico de desorción de NH₃ agudo entre 300-500°C, lo que indica que los sitios de ácido tienen naturaleza de ácido de Brønsted y el orden de fuerza como ácido basándose en la temperatura de desorción es TPA>TSiA>MPA. Los HPA de TPA puro, TSiA y MPA mostraron una acidez de 1642, 1322 y 2647 μmol/g, respectivamente. Los valores de acidez indican que estos HPA tienen una naturaleza superácida que puede compararse con la de zeolitas y óxidos ácidos. Una naturaleza superácida de este tipo de los HPA se debe a una estructura iónica móvil y diferenciada con composición química ajustable. Los HPA soportados sobre TiO₂ calcinados a 400°C mostraron patrones de desorción de NH₃ anchos que podrían indicar además que los HPA se distribuyen uniformemente sobre el portador de TiO₂. Los catalizadores de TPATi, TSiATi y MPATi mostraron una acidez de 788, 765 y 755 μmol/g, respectivamente.

30 Las figuras 3a-b muestran perfiles de NH₃-TPD de catalizadores de VTPATi, VMPATi y VTSiATi recientes (figura 3a) y desactivados (figura 3b) en el intervalo de temperatura de 100-650°C. Se resumen los resultados de la NH₃-TPD en la tabla 2 y la tabla 3.

35 El soporte de TiO₂ promovido por TPA, TSiA y MPA mostró un valor de acidez de 788, 765 y 755 μmol/g, respectivamente (no mostrado). La acidez del catalizador de VTi puro sin promotores mostró 571 μmol/g y la de los catalizadores impregnados con VMPATi, VTPATi y VTSiATi mostraron un aumento en la acidez con la presencia de vanadio. Se sabe que la acidez de los catalizadores se potencia con la presencia de vanadio sobre el soporte. La acidez total de los catalizadores de VHPATi está en el orden de VTPATi>VTSiATi>VMPATi.

40 La fuerza como ácido de los catalizadores puede describirse de la mejor manera con sus temperaturas de desorción. Todos los catalizadores mostraron dos regiones de desorción de amoníaco; una debida a una fuerza como ácido moderada (región de alta T_{max2}) y la otra debida a una débil fuerza como ácido (región de baja T_{max1}). Se observó el pico de T_{max1} atribuido a los sitios de ácido débil a alrededor de 250°C, mientras que se observó el pico de T_{max2} atribuido a los sitios de ácido fuerte a alrededor de 400°C. El catalizador de VTPATi reveló picos de T_{max1} y T_{max2}

muy grandes, lo que indica su alta densidad de sitios de ácido. La fuerza como ácido de los catalizadores está en el orden de VTPATi > VTSiATi > VMPATi.

Los sitios de ácido en HPA son más uniformes y más fáciles de controlar que aquéllos en otros catalizadores de ácido sólidos. Habitualmente, los HPA de tungsteno son los catalizadores de elección debido a su acidez más fuerte, mayor estabilidad térmica y menor potencial de oxidación en comparación con ácidos de molibdeno. Al ser ácidos más fuertes, los HPA son catalizadores generalmente más activos que los catalizadores de ácido sólidos convencionales, lo que permite un funcionamiento eficaz en condiciones más suaves.

Se resumen los resultados de la NH₃-TPD para los catalizadores desactivados con potasio en la tabla 3. De manera global, existe una drástica disminución en la acidez y las posiciones de los picos de T_{max}. Es bastante obvio suponer que el óxido de potasio ocupa en primer lugar los sitios de ácido más fuerte y luego debido a que la donación de electrones debilita los sitios de ácido restantes, y por tanto se desplaza T_{max} en los catalizadores desactivados con potasio hacia regiones de menor temperatura. Especialmente la acidez del catalizador de KVTi disminuyó (81%) desde 571 hasta 108 μmol/g y las de los catalizadores de KVTPATi (40%), KVTSiATi (43%) y KVMPATi (38%) mostraron menor disminución en la acidez tras la desactivación.

Se sabe que los catalizadores de V₂O₅ promovidos o modificados en superficie mostraron un tipo similar de rendimiento en cuanto a la resistencia a álcalis. Se muestra la influencia de la temperatura de calcinación sobre la acidez de los catalizadores de VTPATi, VMPATi y VTSiATi en la figura 4. Existe una disminución gradual en la acidez de los catalizadores cuando se eleva la temperatura. La pérdida en la acidez podría deberse a transformaciones de fases del soporte y la descomposición de los HPA que también es evidente a partir de los patrones de XRPD. Se sabe que los HPA son sensibles a la alta temperatura y pierden protones ácidos con la temperatura creciente y, habitualmente, los HPA de tungsteno son compuestos más estables.

Se midió la actividad catalítica de los catalizadores de MPA, TPA, TSiA, MPATi, TPATi y TSiATi en el intervalo de temperatura de 200-540°C. En las figuras 5a-b se muestran las actividades catalíticas obtenidas, como la constante de velocidad másica de primer orden k (cm³/g·s). A la vez que se miden los valores de la constante de velocidad, se elige la cantidad de catalizador de tal manera que los valores de conversión de NO estén muy por debajo del 90% para mantener el lecho de catalizador total en condición de reacción. Se registran todas las mediciones tras condiciones de estado estacionario.

Los HPA puros mostraron actividad de RCS muy escasa. Los catalizadores de MPA, TPA y TSiA soportados sobre TiO₂ calcinados a 400°C mostraron una actividad catalítica apreciable tal como se muestra en la figura 5b. El orden de la actividad catalítica es MPATi > TPATi > TSiATi y estos catalizadores rinden bien de manera comparativa a altas temperaturas de reacción.

Se muestra la actividad catalítica de catalizadores de VHPATi calcinados a entre 400-700°C en las figuras 6a-c. Los catalizadores de VTPATi (figura 6a), VMPATi (figura 6b) y VTSiATi (figura 6c) mostraron máxima actividad a la temperatura de calcinación de 400°C y los catalizadores calcinados a 500°C, 600°C y 700°C fueron comparativamente menos activos que los catalizadores calcinados a 400°C. A partir del efecto de la calcinación, es evidente que los HPA son sensibles al procedimiento de calcinación. Además, no se estudian bajas temperaturas de calcinación puesto que las temperaturas de reacción óptimas son de alrededor de 400°C y puede observarse fase de TiO₂ amorfa inactiva. A la temperatura de calcinación de 400°C, el catalizador tiene fase rica en anatasa y no hay V₂O₅ o HPA cristalinos. Además un aumento en la temperatura de calcinación conduce a que haya una transformación parcial de la fase anatasa en rutilo y oportunidades de formación de productos de descomposición de HPA menos activos (WO₃ o MoO₃). Es evidente que WO₃ y MoO₃ son excelentes promotores. En el presente caso, cuando están en forma de HPA estable, tienen alta acidez y actividad de RCS también.

Yoshimoto *et al.* [Appl. Catal. B, vol. 75 (2007), pág. 175] realizaron RCS con diversos hidrocarburos aromáticos sobre Pd-TPA/SiO₂ y en última instancia no pudieron lograr una conversión de NO del 100% y la selectividad de N₂ fue muy mala. Los presentes catalizadores son altamente activos y muy poco NH₃ sin reaccionar muestra la utilización selectiva o apropiada de agentes reductores con estos catalizadores. Para los catalizadores de VMPATi, se observan valores de k_{max} a 440°C y con un aumento adicional en la temperatura de reacción, disminuye la actividad. Los catalizadores de VTPATi y VTSiATi mostraron k_{max} a 460°C. También en este caso, un aumento adicional en la temperatura de reacción induce una disminución en la actividad debida a la oxidación de amoníaco (OCS) predominante en vez de RCS.

La actividad a baja temperatura del catalizador de VMPATi es muy apreciada y podrían evitarse fácilmente todas las desactivaciones térmicas con catalizadores de rendimiento a baja temperatura. De manera global, los catalizadores de VMPATi, VTPATi y VTSiATi mostraron valores de k_{max} de 803, 966 y 963 cm³/g·s respectivamente en sus condiciones óptimas. Los valores de la constante de velocidad son mucho mayores que los del catalizador de V₂O₅-WO₃/TiO₂ comercial y catalizadores de V₂O₅/ZrO₂ sulfatado altamente activos (430 cm³/g·s). Esta comparación crítica con la constante de velocidad másica proporciona una idea clara sobre la capacidad de los HPA para potenciar la RCS.

Jentys *et al.* [Catal. Today vol. 59 (2000) pág. 313] realizaron RCS con Pt-TPA sobre MCM-41 (composición de

5 materia de Mobil n.º 41) con C_3H_6 con agente reductor, y no pudieron lograr una conversión de NO_x del 100% y además la cantidad de C_3H_6 sin reaccionar era grande. Los catalizadores de Pt-TPA/MCM-41 son sensibles al agua y la alta concentración de oxígeno y tienen una ventana operativa muy pequeña para la reacción. La estabilidad térmica de los VHPA puede compararse de la mejor manera a 700°C con la ayuda de XRD y actividad de RCS. La actividad de RCS a 700°C y las intensidades de la fase anatasa de XRD están en el orden de VTPATi>VTSiATi>VMPATi. De manera global los catalizadores de VTPA y VTSiA que contienen WO_3 son mucho más activos que los catalizadores de VMPA que contienen MoO_3 .

10 El dopado de los catalizadores óptimos con potasio (razón molar K/V = 0,3 ó 100 $\mu mol/g$) dio como resultado una disminución en la actividad y un pequeño desplazamiento de k_{max} hacia menor temperatura (figura 6d). Una posible explicación para tal desplazamiento de temperatura es que la carga de potasio redujo la actividad de la principal reacción de RCS de NO mientras que la velocidad de la reacción secundaria de oxidación de amoníaco permaneció constante o incluso aumentó.

15 Todos los catalizadores de HPA dopados con potasio mostraron perfiles similares a los de catalizadores no dopados. El catalizador de KVMPATi mostró un valor de k_{max} a 400°C y los catalizadores de VTPATi y VTSiATi mostraron k_{max} a 440°C. Especialmente, la disminución mostrada en k_{max} desde 500 hasta 155 $cm^3/g \cdot s$ del catalizador de KVTi implica el grave efecto de envenenamiento de álcali en ausencia de los HPA. En el catalizador de VTi, el potasio parece coordinarse preferiblemente con los sitios de vanadio y los hace inactivos para la reacción de RCS.

20 Los catalizadores promovidos por HPA mostraron mejor resistencia a la desactivación en comparación con la del catalizador de VTi. Los catalizadores de KVTi mostraron una actividad relativa del 33% y la de los catalizadores de KVMPATi, KVTPATi, KVTSiATi mostraron el 88%, 81%, 71%, respectivamente a 400°C (figura 7). Para todos los catalizadores, la desactivación aumenta con la temperatura de reacción que está relacionada con el desplazamiento de la actividad máxima hacia menores temperaturas para catalizadores envenenados con potasio. Especialmente, el catalizador de KVMPATi es mucho más resistente a venenos de álcali en comparación con otros catalizadores. Esto podría deberse al rendimiento a baja temperatura de este catalizador así como a su moderada pérdida de acidez tras el envenenamiento con potasio. Por consiguiente, la desactivación con potasio fue significativamente menor en los presentes catalizadores en comparación con la de catalizadores para RCS tradicionales. El catalizador de V_2O_5 - WO_x/ZrO_2 altamente activo notificado en la bibliografía para aplicaciones de quemado de biomasa mostró una actividad relativa del 40% incluso con una menor concentración de potasio de únicamente 80 $\mu mol/g$.

30 Se midió la actividad catalítica de los catalizadores de VTPAZr (VTPA- ZrO_2), VMPAZr (VMPA- ZrO_2), VTSiAZr (VTSiA- ZrO_2) y VZr (V- ZrO_2) recientes y desactivados calcinados a 400°C en el intervalo de temperatura de 200-540°C. En las figuras 8a-b, se muestran las actividades catalíticas obtenidas, como la constante de velocidad másica de primer orden k ($cm^3/g \cdot s$) con resultados del catalizador reciente en la figura 8a y los catalizadores desactivados en la figura 8b.

35 Los catalizadores de VTPAZr, VMPAZr, VTSiAZr y VZr mostraron un valor de constante de velocidad máxima de 425, 405, 448 y 262 $cm^3/g \cdot s$ respectivamente. Como con el soporte de TiO_2 , los resultados con el soporte de ZrO_2 mostraron una actividad potenciada de los catalizadores promovidos por HPA (VTPAZr, VMPAZr y VTSiAZr) en comparación con el catalizador de VZr no promovido.

40 El dopado de los catalizadores óptimos con potasio (razón molar K/V = 0,3 ó 100 $\mu mol/g$) dio como resultado una disminución en la actividad. Los catalizadores de KVTPAZr, KVMPAZr, KVTSiAZr y KVZr mostraron un valor de constante de velocidad máxima de 152, 160, 165 y 68 $cm^3/g \cdot s$, respectivamente. De manera global, los catalizadores de ZrO_2 promovidos por HPA mostraron alta actividad inicial y resistencia a la desactivación en comparación con las del catalizador de $VZrO_2$.

45 Los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 promovidos por heteropoliácidos mostraron excelente resistencia a álcalis en la desactivación en comparación con catalizadores de V_2O_5/TiO_2 no promovidos. Estos catalizadores promovidos son sensibles a la alta temperatura de calcinación puesto que existe una pérdida total de acidez y transformación de productos inactivos. Cuando WO_3 o MoO_3 están en una matriz de heteropoliácido estable, mostraron mayor actividad que en el estado de descomposición. Los catalizadores de V_2O_5/TiO_2 promovidos por heteropoliácidos son catalizadores prometedores para aplicaciones de RCS de central eléctrica de quemado de biomasa así como de quemado de carbón.

50 Posibles alternativas a los sistemas basados en vanadio tóxicos son catalizadores de metal de cobre y hierro. Se muestran los patrones de XPRD de catalizadores de Cu-Ti y Fe-Ti junto con promotores de HPA en las figuras 9a-b. no se observaron líneas de difracciones que se atribuyan a CuO o Fe_2O_3 cristalinos, sólo pueden observarse los patrones de TiO_2 de soporte lo que indica que el CuO o Fe_2O_3 están en un estado altamente dispersado o amorfo sobre la superficie del soporte. Ambas fases anatasa ($2\theta = 25,3^\circ, 37,9^\circ, 47,8^\circ$ y $54,3^\circ$) y rutilo muy pequeño ($2\theta = 27,4^\circ, 36,1^\circ$ y $54,2^\circ$) del soporte están presentes en todos los catalizadores. Además, no hay fases de HPA y sus productos de descomposición (como MoO_3 y WO_3) indican que los HPA están altamente dispersados y son térmicamente estables a esta temperatura de calcinación. En presencia de soportes neutros como TiO_2 , los HPA son térmicamente estables hasta 700°C. Los catalizadores dopados con potasio también mostraron patrones de XPRD

similares que los de los catalizadores recientes (no mostrados en la figura).

5 Se presentan los valores de área superficial de catalizadores de Cu y Fe en la tabla 4. El área superficial del catalizador de Cu-Ti y Fe-Ti mostró valores de 128 y 120 m²/g, respectivamente. Los catalizadores promovidos por HPA mostraron valores en el intervalo de 90-110 m²/g. Para la mayor parte de los catalizadores se sabe que con un aumento en el contenido de metal sobre la superficie del soporte, pueden esperarse fenómenos de bloqueo de poros.

Tabla 4: Resultados del área superficial y NH₃-TPD de catalizadores recientes y desactivados (dopados con K) calcinados a 400°C.

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Acidez (μmol/g)		T _{max} de desorción	
		Reciente	Dopado con K	Reciente	Dopado con K
Cu-Ti	128	490	190	291	288
Cu-MPA-Ti	95	687	455	349	316
Cu-TPA-Ti	108	745	536	386	341
Cu-TSiA-Ti	115	630	514	405	338
Fe-Ti	122	452	200	293	291
Fe-MPA-Ti	92	709	515	380	342
Fe-TPA-Ti	100	613	505	412	347
Fe-TSiA-Ti	108	683	540	419	344

10 Se usa la NH₃-TPD para evaluar la acidez de los catalizadores. Se presentan los perfiles de desorción de amoníaco de las muestras dopadas con Cu, Fe y potasio en las figuras 10a-d. Se enumeran la cantidad total de amoníaco desorbido y la T_{max} de desorción en la tabla 4. La cantidad total de amoníaco adsorbido corresponde al amoníaco molecular adsorbido o los iones amonio en sitios de ácido de Lewis o Brønsted. La fuerza relativa de los sitios de ácido se refleja mediante la temperatura de desorción de amoníaco máxima.

15 El perfil de NH₃-TPD del catalizador de Cu-Ti y Fe-Ti reciente mostró principalmente un pico agudo de temperatura de desorción a alrededor de 290°C, mientras que los catalizadores de Cu-HPA-Ti y Fe-HPA-Ti mostraron un amplio pico de desorción por encima de 350°C. Los picos de desorción a alta temperatura se deben meramente a sitios de ácido de Bronsted de los HPA promovidos. A partir de la tabla 4, los catalizadores de Cu-Ti y Fe-Ti mostraron valores de acidez total de 490 μmol/g y 452 μmol/g, respectivamente. Los catalizadores de Cu-HPA-Ti y Fe-HPA-Ti mostraron mayores valores de acidez por encima de 630 μmol/g que podrían indicar la naturaleza superácida de estos promotores. La fuerza como ácido de las muestras promovidas por HPA recientes muestra el siguiente orden: Cu-TSiA-Ti > Cu-TPA-Ti > Cu-MPA-Ti > Cu-Ti, mientras que los valores de acidez superficial están en el orden: Cu-TPA-Ti > Cu-MPA-Ti > Cu-TSiA-Ti > Cu-Ti. Los catalizadores de Fe-HPA-Ti recientes también mostraron un orden similar de fuerza como ácido que el de los catalizadores de Cu-HPA-Ti, mientras que los valores de acidez superficial están en el orden: Fe-MPA-Ti > Fe-TSiA-Ti > Fe-TPA-Ti > Fe-Ti. De manera global los catalizadores promovidos por HPA mostraron alta acidez superficial y fuerza como ácido en comparación con las de catalizadores no promovidos.

30 Los perfiles de desorción de NH₃ de los catalizadores envenenados con potasio mostraron una disminución en la acidez superficial tal como se notifica en la tabla 4. Con todos los catalizadores, el dopado se asocia con una disminución en la fuerza como ácido, de acuerdo con informes anteriores. La debilidad del sitio de ácido se debe a la ocupación de potasio en el sitio de ácido más fuerte, lo que disminuye la fuerza de los sitios de ácido restantes a través de la donación de electrones. Especialmente, los catalizadores de KCu-Ti y KFe-Ti mostraron una disminución de la acidez del 61% y el 55%, respectivamente. Los catalizadores de KCu-HPA-Ti y KFe-HPA-Ti mostraron una disminución de acidez máxima del 33% únicamente. Se observaron resultados de resistividad a álcalis similares con catalizadores modificados en superficie con TiO₂ y ZrO₂.

35 Se midió la actividad de RCS de los catalizadores de Cu recientes y dopados con potasio en el intervalo de temperatura de 200-500°C. En las figuras 11a-b, se muestran las actividades catalíticas obtenidas, como constante de velocidad másica de primer orden k (cm³/g·s). La actividad catalítica es creciente con el aumento de la temperatura de reacción y alcanza una temperatura óptima. A un aumento adicional en la temperatura, disminuye la actividad de RCS debido a la oxidación de amoníaco predominante en vez de RCS.

40 Los catalizadores promovidos por HPA mostraron mejor actividad en comparación con la del catalizador de Cu-Ti no promovido. El orden de la actividad catalítica de los catalizadores recientes es Cu-MPA-Ti > Cu-TSiA-Ti > Cu-TPA-Ti > Cu-Ti. Los tres catalizadores de Cu-HPA-Ti mostraron actividad máxima a 400°C y la del catalizador de Cu-Ti se mostró a 350°C. Una diferencia de este tipo en el rendimiento en T_{max} durante RCS se debe a las propiedades redox de los catalizadores. De manera global, los catalizadores de Cu-MPA-Ti, Cu-TSiA-Ti, Cu-TPA-Ti y Cu-Ti mostraron un valor de k_{max} de 724, 709, 616 y 262 cm³/g·s, respectivamente, a sus temperaturas T_{max}.

45 Para la comparación de los presentes catalizadores no están disponibles tales informes en la bibliografía para la RCS de NO con NH₃ con los catalizadores promovidos por HPA. Yoshimoto *et al.* [Appl. Catal. B, vol. 75 (2007), pág.

175] realizaron RCS con diversos hidrocarburos aromáticos sobre Pd-TPA/SiO₂ y en última instancia no pudieron lograr una conversión de NO del 100% y la selectividad de N₂ es muy mala. Los valores de la constante de velocidad son mucho mayores que la del catalizador de V₂O₅-WO₃/TiO₂ comercial y catalizadores de V₂O₅/ZrO₂ sulfatado altamente activos (430 cm³/g·s). Los catalizadores de Cu dopados con potasio con niveles de potasio de 100 μmol/g dieron como resultado una disminución de la actividad de RCS. Especialmente, el catalizador de KCu-Ti no promovido se desactiva muy gravemente. Los catalizadores de KCu-MPA-Ti, KCu-TSiA-Ti, KCu-TPA-Ti y KCu-Ti mostraron un valor de k_{max} de 513, 445, 537 y 67 cm³/g·s respectivamente a sus temperaturas T_{max} .

Se midió la actividad de RCS de los catalizadores de Fe recientes y dopados con potasio en el intervalo de temperatura de 200-580°C (figuras 12a-b). Los catalizadores de Fe muestran actividad catalítica máxima a mayores temperaturas (440-480°C) en comparación con la de los catalizadores de Cu. El orden de la actividad catalítica de los catalizadores recientes es Fe-TPA-Ti>Fe-MPA-Ti>Fe-TSiA-Ti> Fe-Ti. De manera global, los catalizadores de Fe-MPA-Ti, Fe-TSiA-Ti, Fe-TPA-Ti y Fe-Ti mostraron un valor de k_{max} de 625, 619, 810 y 288 cm³/g·s respectivamente, a sus temperaturas T_{max} .

El orden de la actividad catalítica y los valores de k_{max} que cambian de metal a metal podrían deberse a la diferencia en las propiedades redox. En los catalizadores de la serie de Cu, el MPA que contiene molibdeno fue más activo y el de los catalizadores de la serie de Fe son más activos en el TPA que contiene tungsteno. Los catalizadores de Fe dopados con potasio también dan como resultado una disminución de la actividad de RCS. Los catalizadores de KFe-MPA-Ti, KFe-TSiA-Ti, KFe-TPA-Ti y KFe-Ti mostraron un valor de k_{max} de 325, 380, 385 y 60 cm³/g·s respectivamente, a sus temperaturas T_{max} . El cambio observado en la actividad catalítica tras el dopado con potasio parecía correlacionarse bien con la pérdida en la acidez total de los catalizadores (enumerada en la tabla 4).

La disminución en la actividad tras el dopado con potasio se representa como actividad relativa (%) y se muestra en las figuras 13a-b. La actividad relativa de los catalizadores disminuye con la temperatura de reacción. Los catalizadores de Cu-Ti mostraron una actividad relativa del 23% y los catalizadores de Cu-MPA-Ti, Cu-TSiA-Ti y Cu-TPA-Ti mostraron el 63%, el 59%, el 72%, respectivamente a 400°C. Los catalizadores de Fe-Ti mostraron una actividad relativa del 21% y los catalizadores de Fe-MPA-Ti, Fe-TSiA-Ti y Fe-TPA-Ti mostraron el 52%, el 62%, el 47%, respectivamente a 440°C.

Para todos los catalizadores promovidos por Cu-HPA, la desactivación aumenta con la temperatura de reacción hasta alrededor de 350°C donde se observa una disminución en la desactivación cuando se eleva adicionalmente la temperatura. Para todos los catalizadores promovidos por Fe-HPA, se observa un panorama similar; la desactivación aumenta con la temperatura de reacción hasta alrededor de 400°C donde se observa una disminución en la desactivación cuando se eleva adicionalmente la temperatura.

Por consiguiente, la desactivación con potasio fue significativamente menor en los presentes catalizadores en comparación con la de catalizadores para RCS tradicionales. El catalizador de V₂O₅-WO_x/ZrO₂ altamente activo notificado en la bibliografía para aplicaciones de quemado de biomasa también mostró una grave desactivación. De manera global, los catalizadores promovidos por HPA son muy activos y resistentes a venenos de álcali en comparación con catalizadores no promovidos.

La distribución de los tres heteropoliácidos, MPA, TPA y TSiA, sobre Cu-Ti y Fe-Ti conllevó un aumento sustancial en la fuerza como ácido y la acidez superficial. Todos los catalizadores promovidos por HPA mostraron mejor actividad de RCS que la de los catalizadores no promovidos. El impacto del dopado con potasio (100 μmol/g) sobre los catalizadores de Cu-HPA-Ti y Fe-HPA-Ti es menos grave que sobre los catalizadores de Cu-Ti y Fe-Ti no promovidos correspondientes. Los catalizadores de Cu/TiO₂ o Fe/TiO₂ promovidos por heteropoliácidos son catalizadores prometedores para aplicaciones de RCS de central eléctrica de quemado de biomasa así como de quemado de carbón.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un catalizador promovido por heteropoliácido (HPA) en la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno de gases que contienen una cantidad significativa de compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, catalizador que comprende:
 - 5 - un material de soporte que tiene un punto isoeléctrico de alrededor de 7,
 - un compuesto de metal activo catalítico, y
 - HPA como un promotor
 de manera que la eliminación tiene lugar en presencia de un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de amoníaco, sales de amonio, urea o un derivado de urea o una disolución de los mismos.
- 10 2. Uso de un catalizador según la reivindicación 1, en el que el HPA es un HPA de estructura tipo Keggin.
3. Uso de un catalizador según la reivindicación 1 ó 2, en el que el HPA se selecciona de TPA ($H_3PW_{12}O_{40}$), TSiA ($H_4SiW_{12}O_{40}$), MPA ($H_3PMo_{12}O_{40}$) o mezclas de los mismos.
4. Uso de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el catalizador comprende el 0,5-5%; el 1-4%, el 2-3,5% o alrededor del 3% p/p del compuesto de metal activo catalítico.
- 15 5. Uso de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el compuesto de metal activo catalítico se selecciona de un compuesto de vanadio, compuesto de cobre o un compuesto de hierro.
6. Uso de un catalizador según la reivindicación 5, en el que el soporte se impregna con el compuesto de vanadio, compuesto de cobre o el compuesto de hierro para lograr una carga final del 3% p/p del compuesto de metal activo catalítico tras la calcinación.
- 20 7. Uso de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el catalizador comprende el 5-30% p/p del material de soporte.
8. Uso de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el material de soporte es TiO_2 .
- 25 9. Uso de un catalizador según la reivindicación 8, en el que el compuesto de metal activo catalítico es vanadio.
10. Uso de un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el material de soporte es ZrO_2 .
11. Uso de un catalizador según la reivindicación 10, en el que el compuesto de metal activo catalítico es vanadio.
- 30 12. Método para proporcionar un catalizador promovido por heteropoliácido, que comprende las etapas de:
 - suspender material de soporte secado que tiene un punto isoeléctrico de alrededor de 7 en disolución acuosa del HPA de elección,
 - secar la mezcla en suspensión a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 12 horas, creando un soporte,
 - 35 - impregnar en húmedo el soporte con un compuesto de metal,
 - secar el catalizador impregnado a aproximadamente 120°C durante aproximadamente 12 horas seguido por calcinación a 400-600°C durante aproximadamente 4 horas.
13. Método según la reivindicación 12, en el que el HPA es un HPA de estructura tipo Keggin.
- 40 14. Método según la reivindicación 13 ó 14, en el que el HPA se selecciona de TPA, TSiA, MPA o mezclas de los mismos.
15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en el que el soporte se impregna con el compuesto de metal para lograr una carga final del 0,5-5%; el 1-4%, el 2-3,5% o alrededor del 3% p/p del compuesto de metal tras la calcinación.
- 45 16. Método según cualquiera de las reivindicaciones 12-15, en el que el soporte se impregna con el compuesto de HPA para lograr una carga final del 5-30%; el 10-20%, o alrededor del 15% p/p del material de soporte tras la calcinación.

17. Método según cualquiera de las reivindicaciones 12-16, en el que el compuesto de metal se selecciona de un compuesto de vanadio, compuesto de cobre o un compuesto de hierro.
- 5 18. Método según la reivindicación 17, en el que la impregnación se lleva a cabo con un compuesto de vanadio, compuesto de cobre o un compuesto de hierro para lograr una carga final del 3% p/p del compuesto de metal activo catalítico tras la calcinación.
19. Catalizador que puede obtenerse mediante un método según cualquiera de las reivindicaciones 12-18.
- 10 20. Procedimiento para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno con un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de amoníaco, sales de amonio, urea o un derivado de urea o una disolución de los mismos de gases que resultan del quemado de biomasa, biomasa-combustible fósil combinados, o que provienen de unidades de incineración de residuos estacionarias, gases que contienen cantidades significativas de compuestos de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, procedimiento que comprende usar un catalizador que puede obtenerse mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 12-18.
21. Procedimiento según la reivindicación 20, para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno de gases a una temperatura de desde aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 600°C.
- 15 22. Procedimiento según la reivindicación 21, para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno de gases, en el que la temperatura es de aproximadamente 400°C.

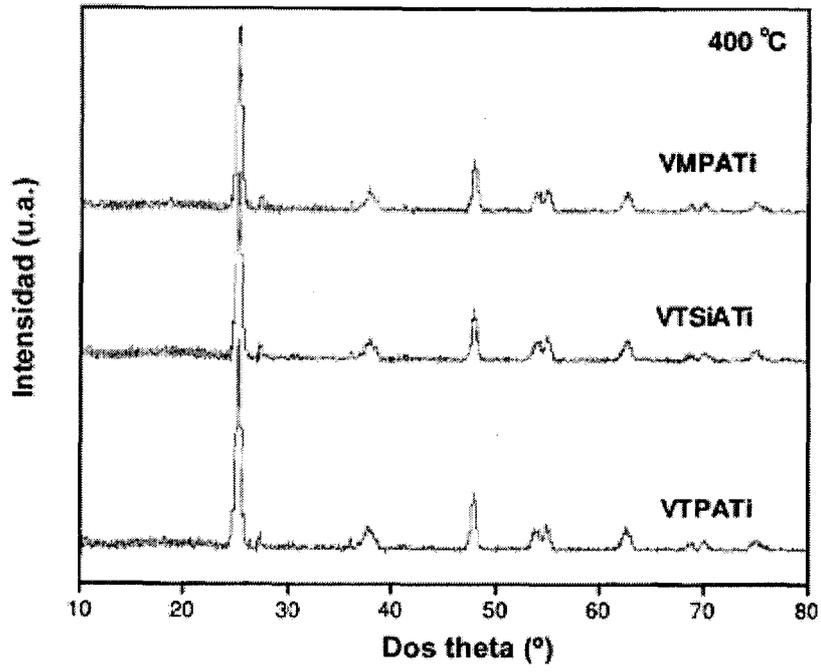


Fig. 1a

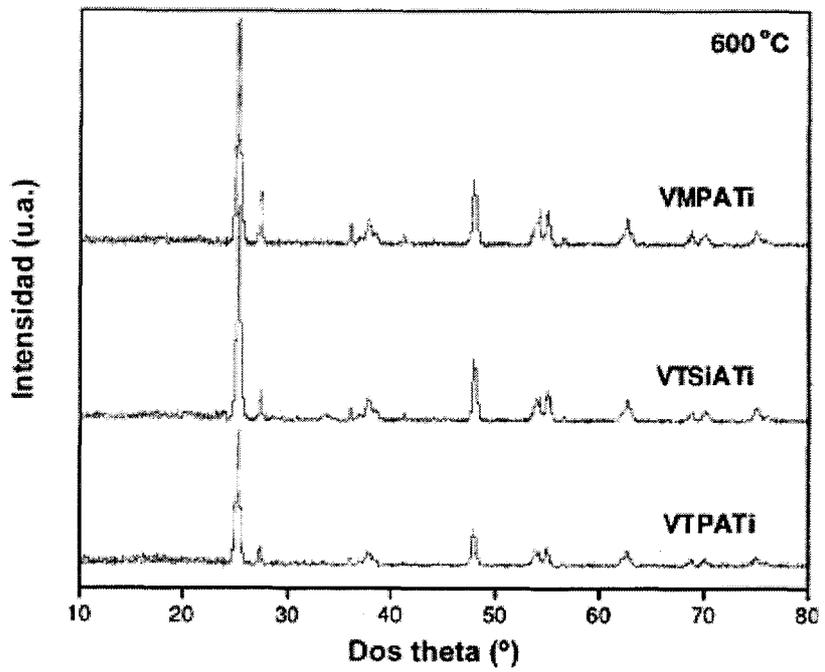


Fig. 1b

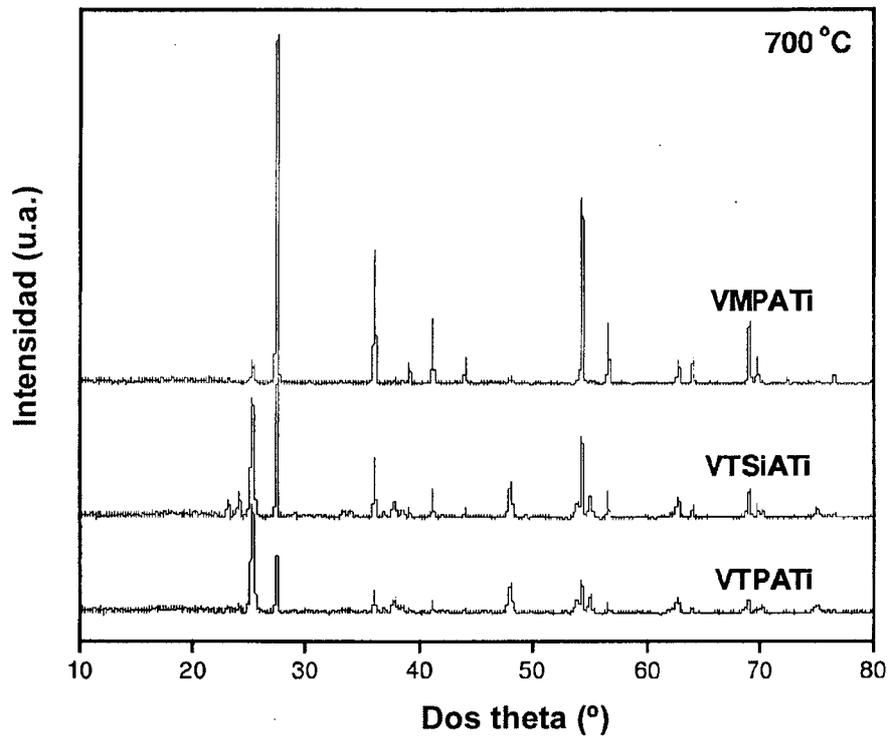


Fig. 1c

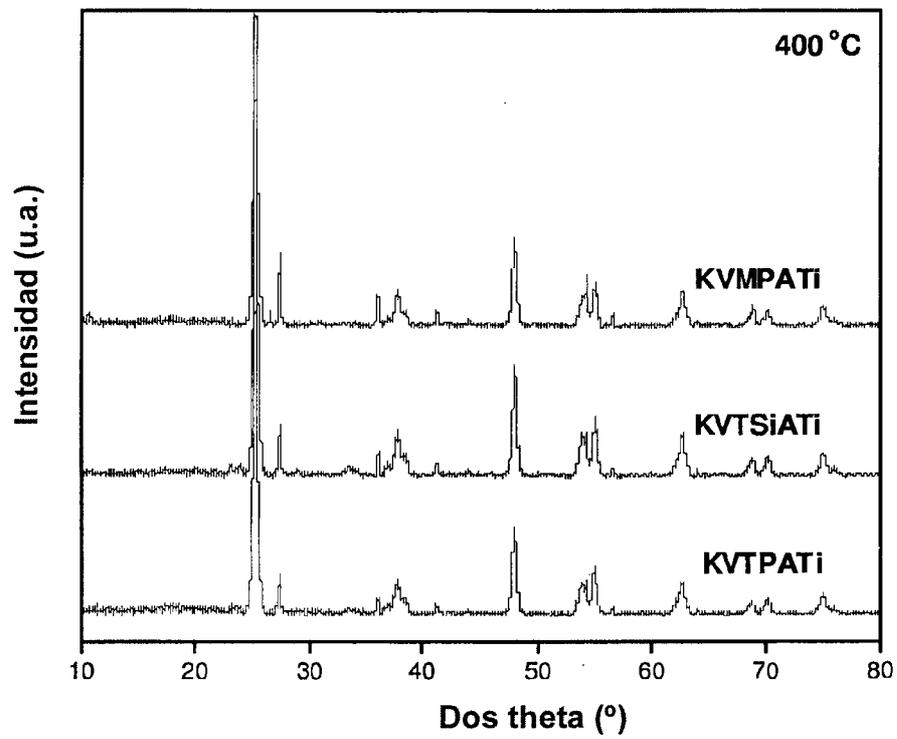


Fig. 1d

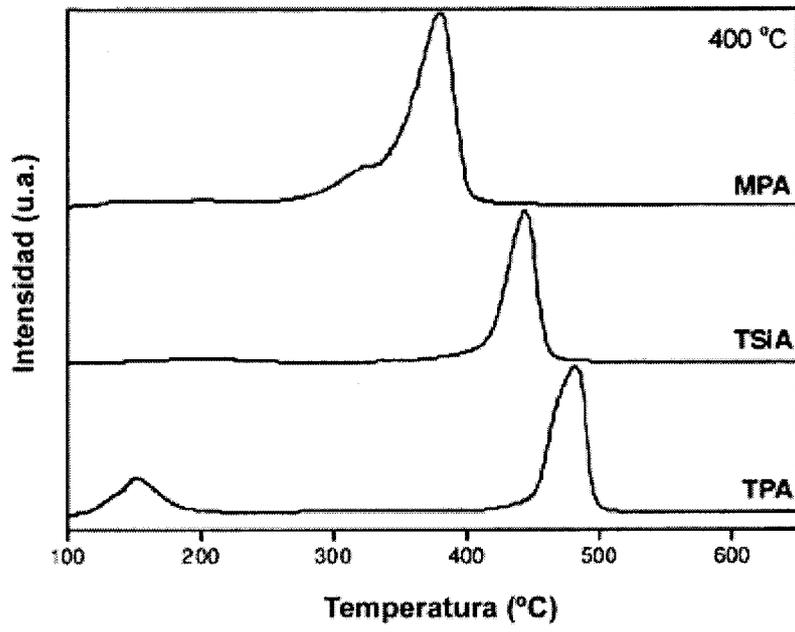


Fig. 2a

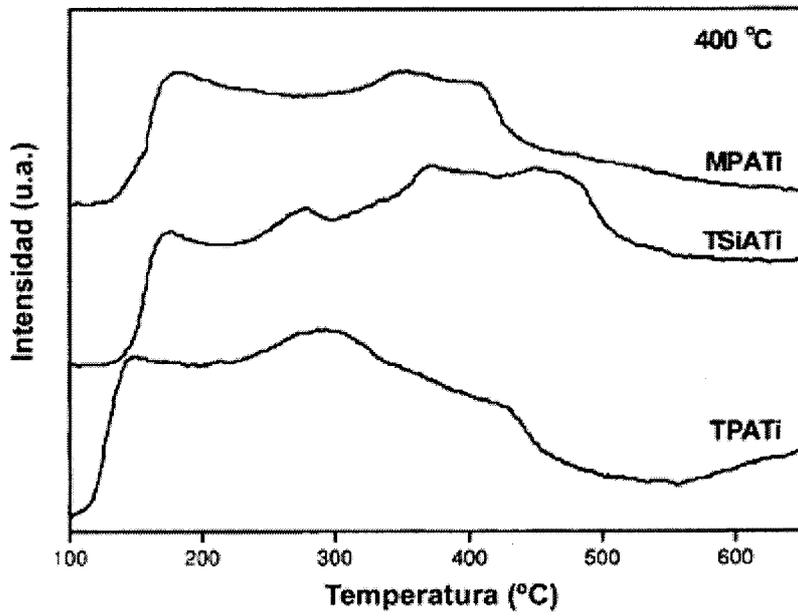


Fig. 2b

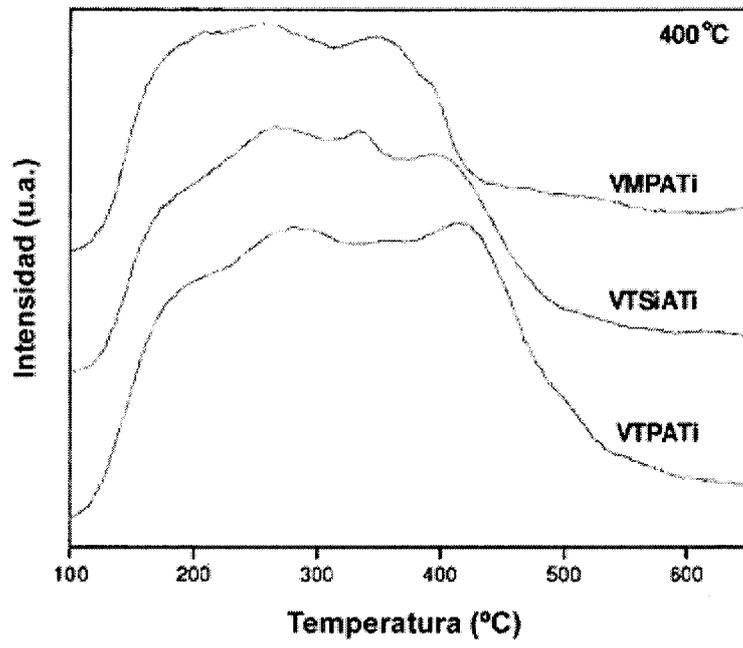


Fig. 3a

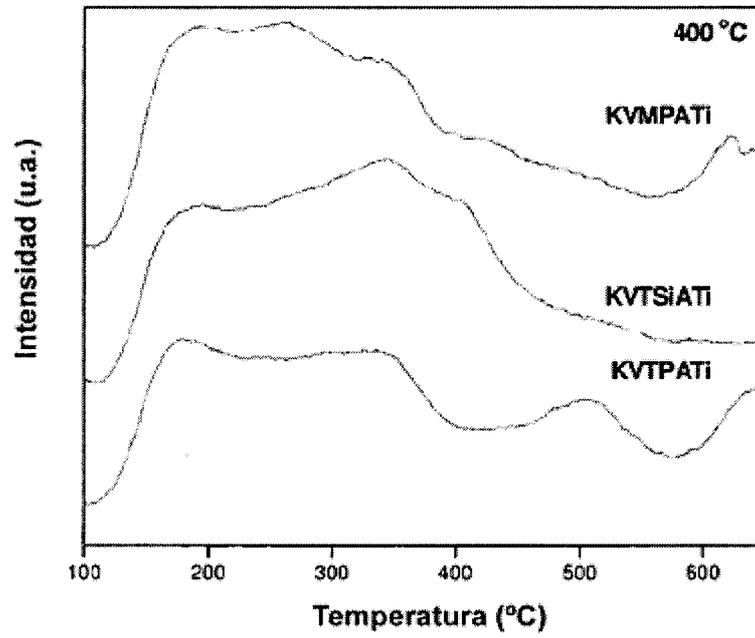


Fig. 3b

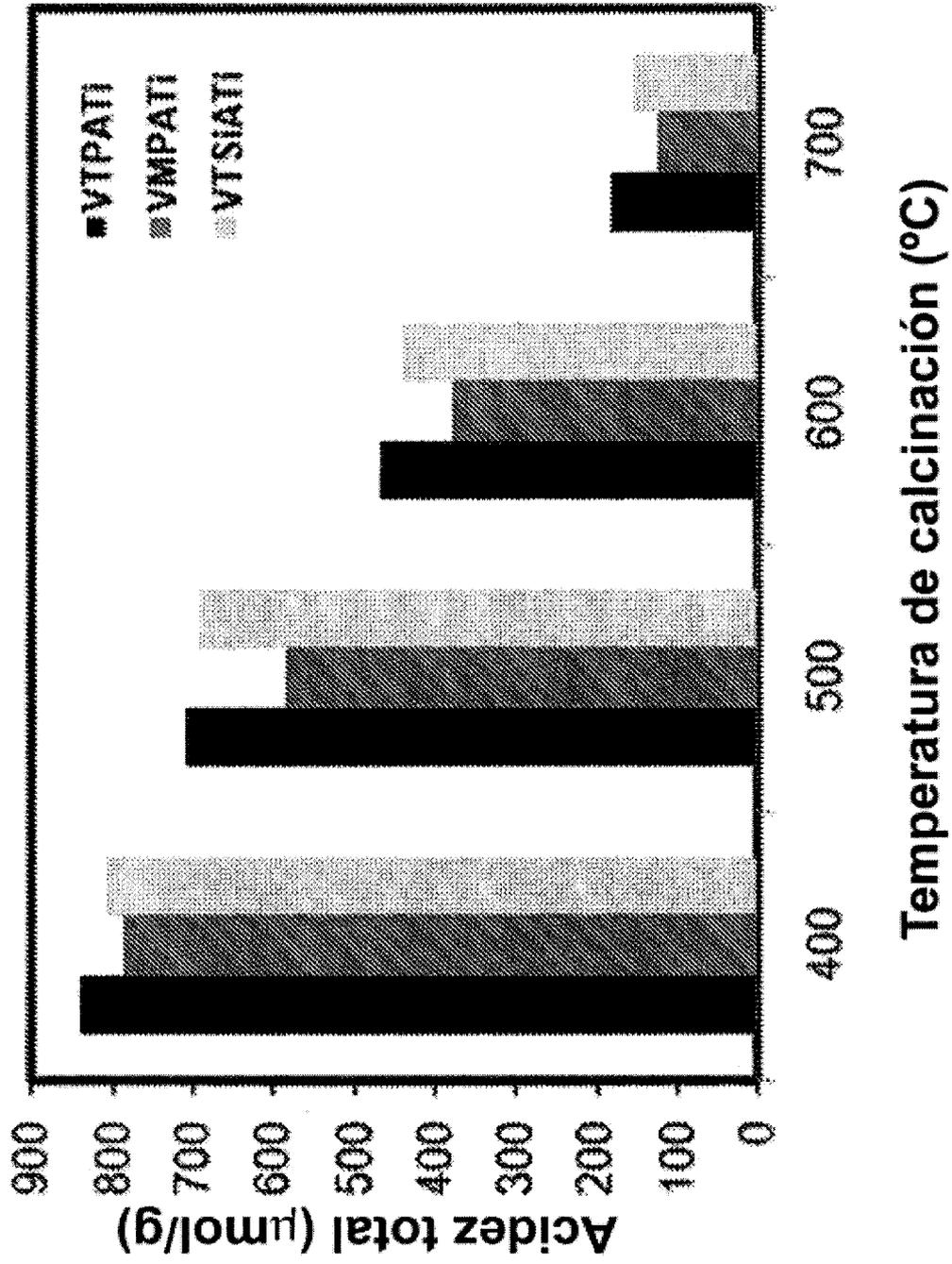


Fig. 4

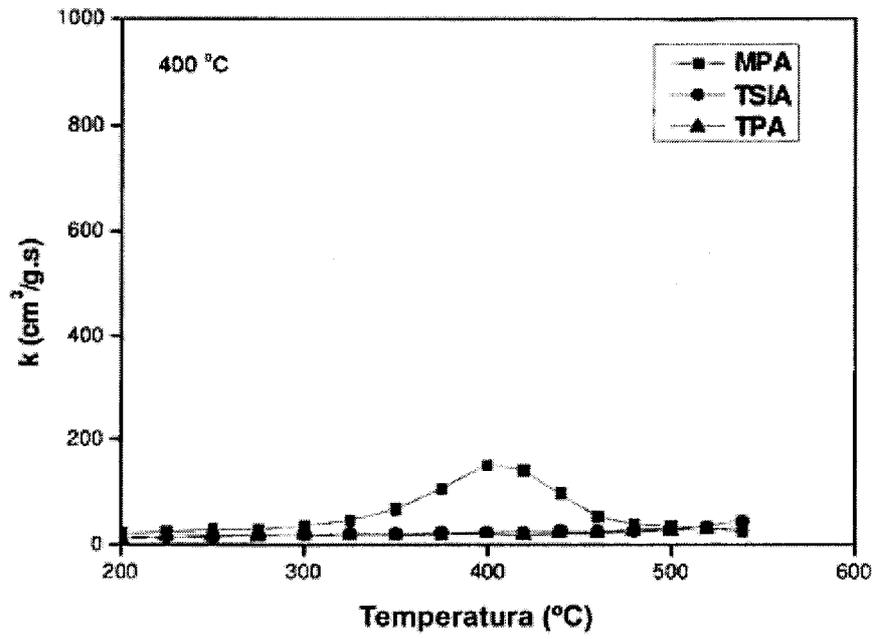


Fig. 5a

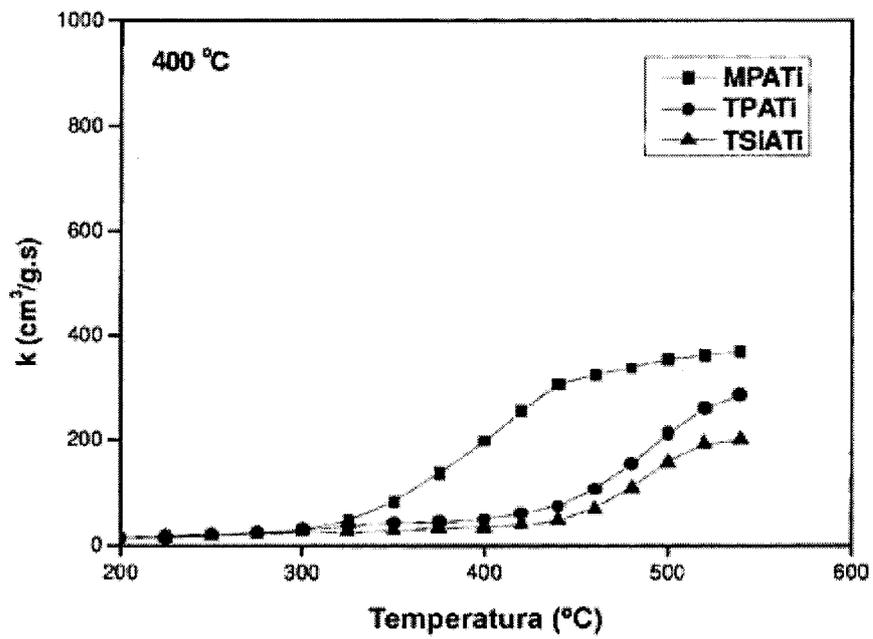


Fig. 5b

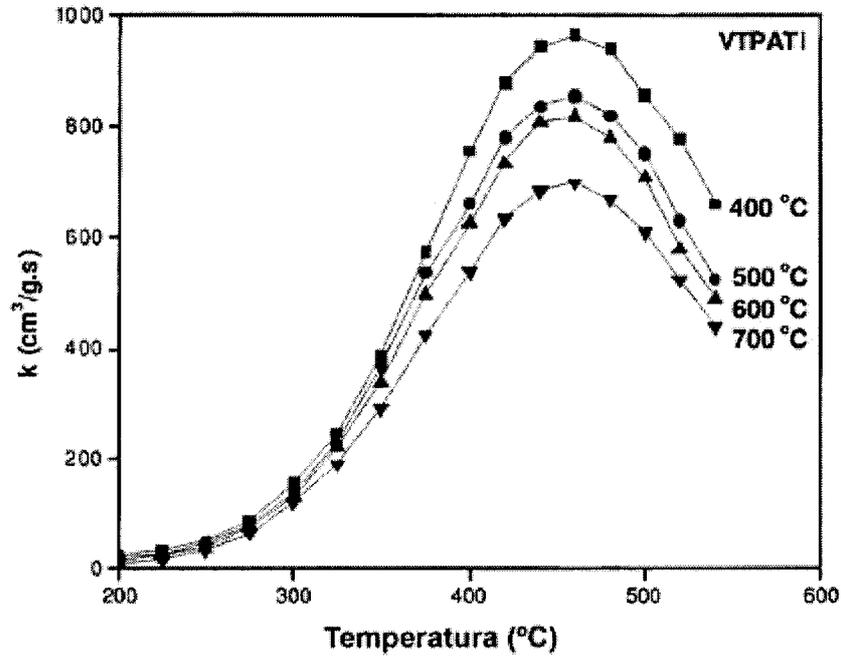


Fig. 6a

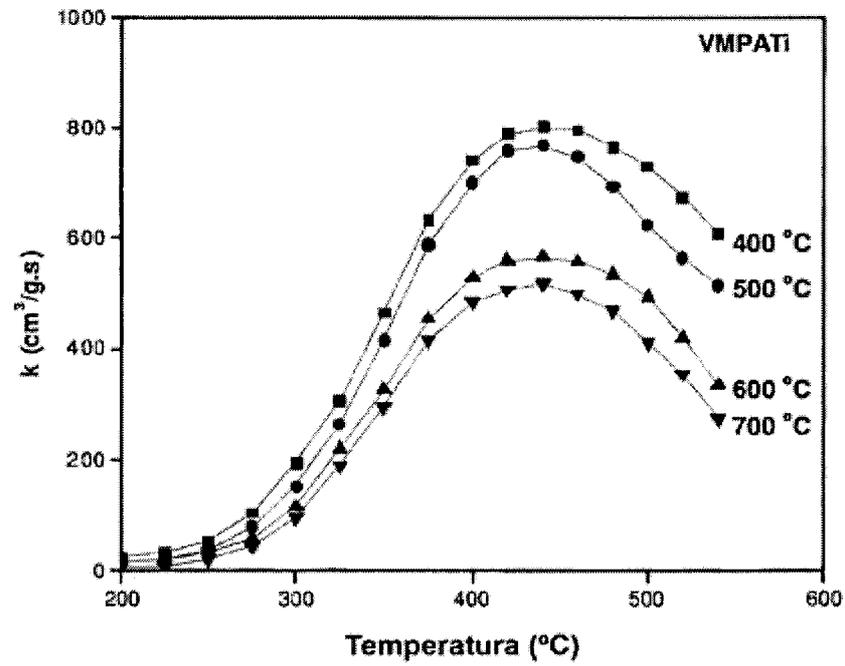


Fig. 6b

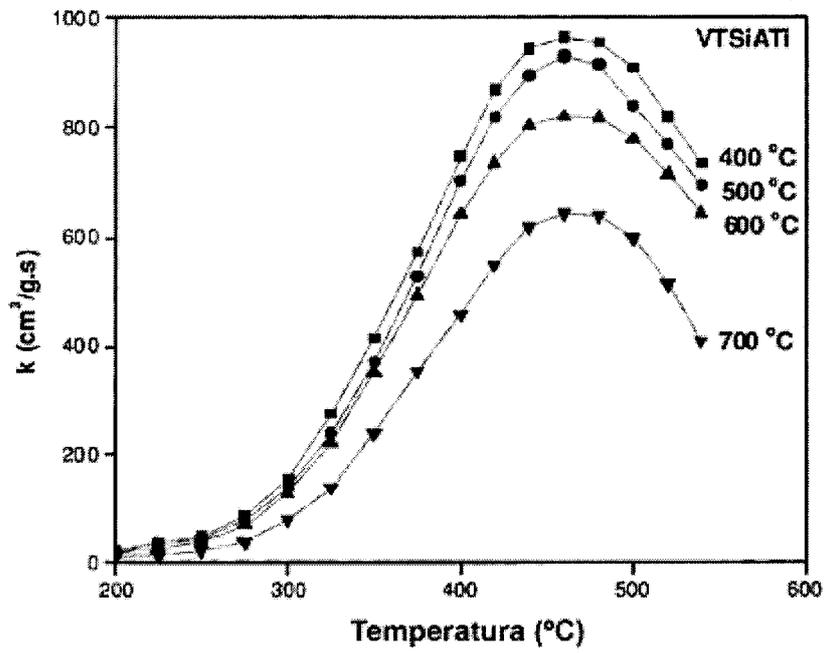


Fig. 6c

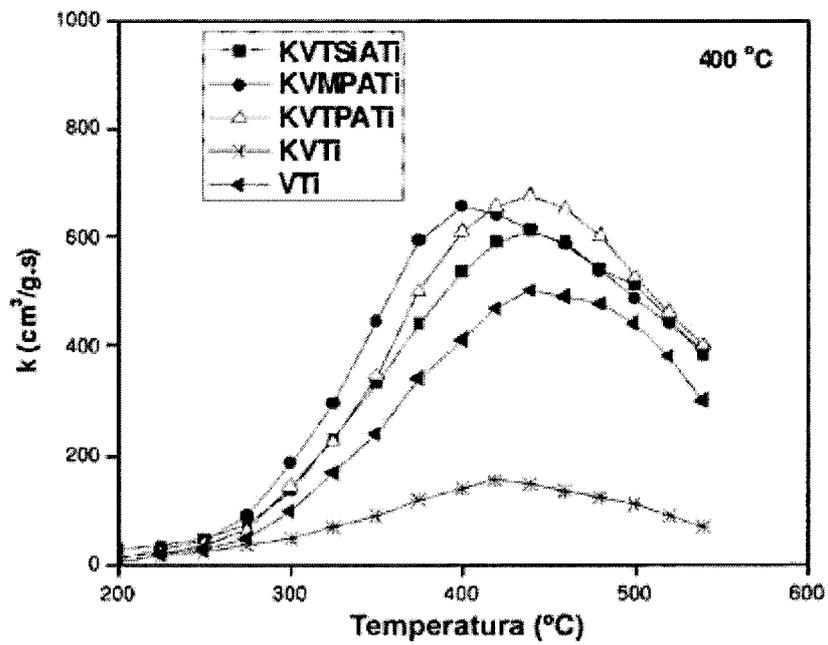


Fig. 6d

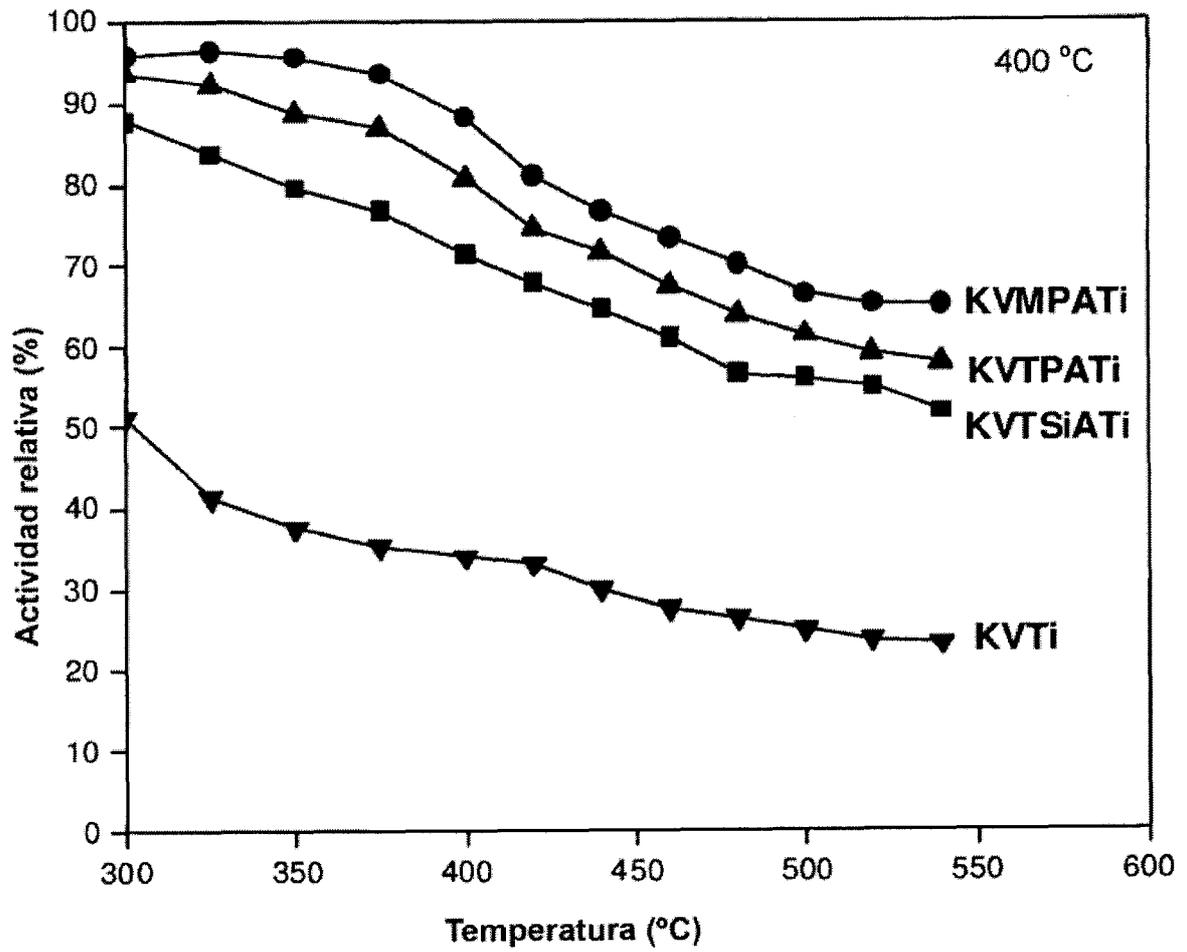


Fig. 7

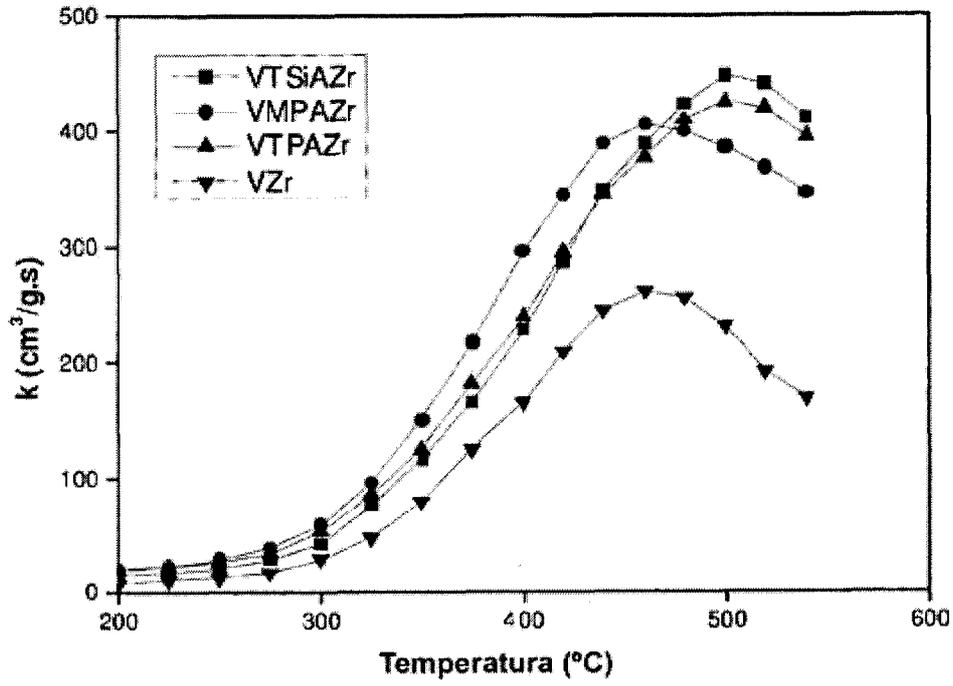


Fig. 8a

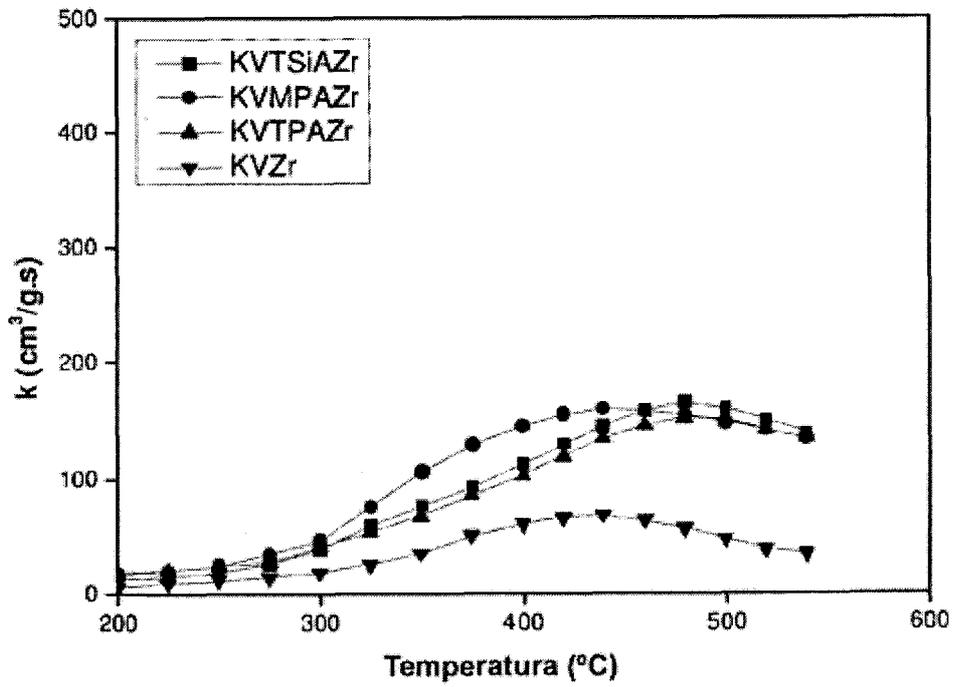


Fig. 8b

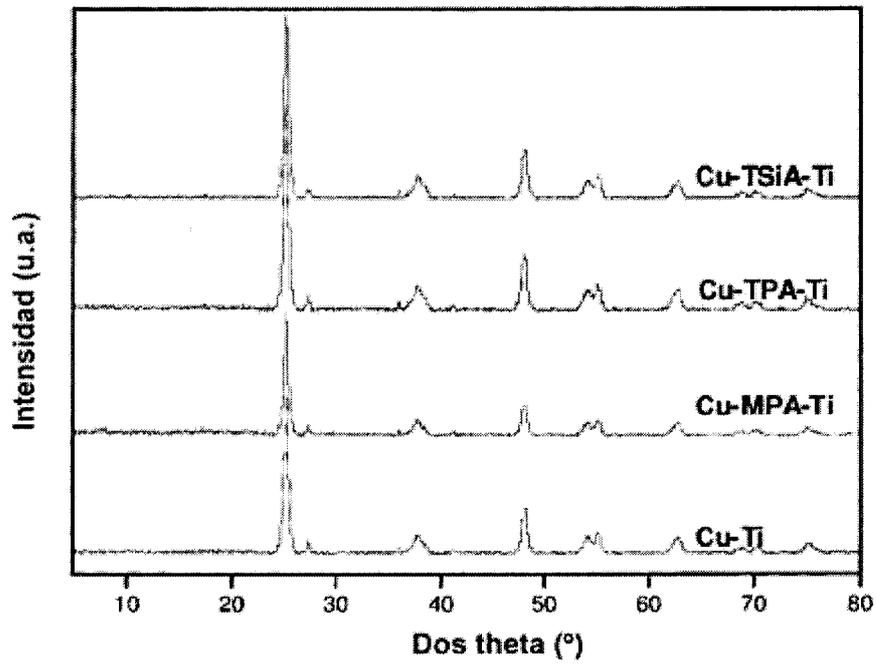


Fig. 9a

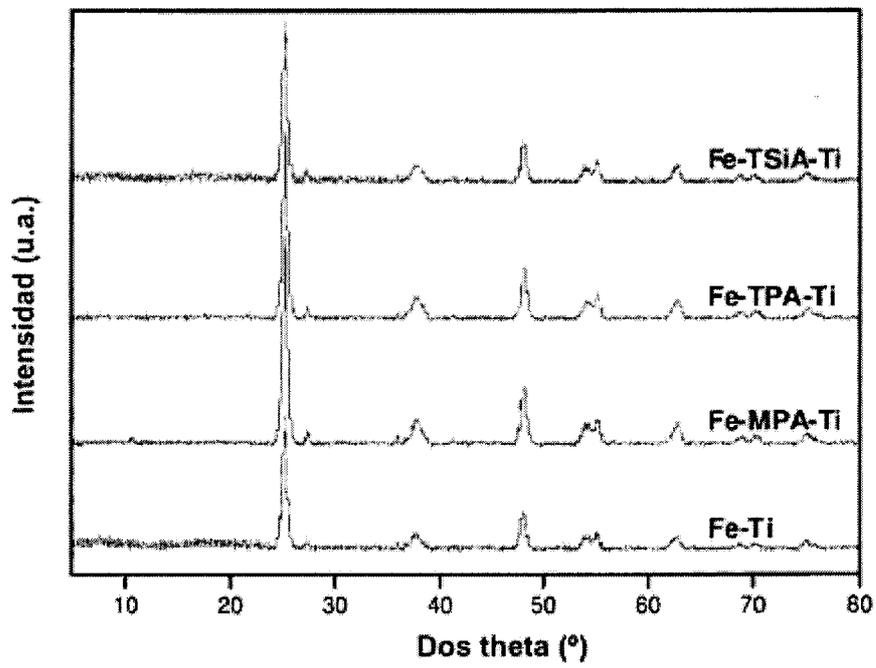


Fig. 9b

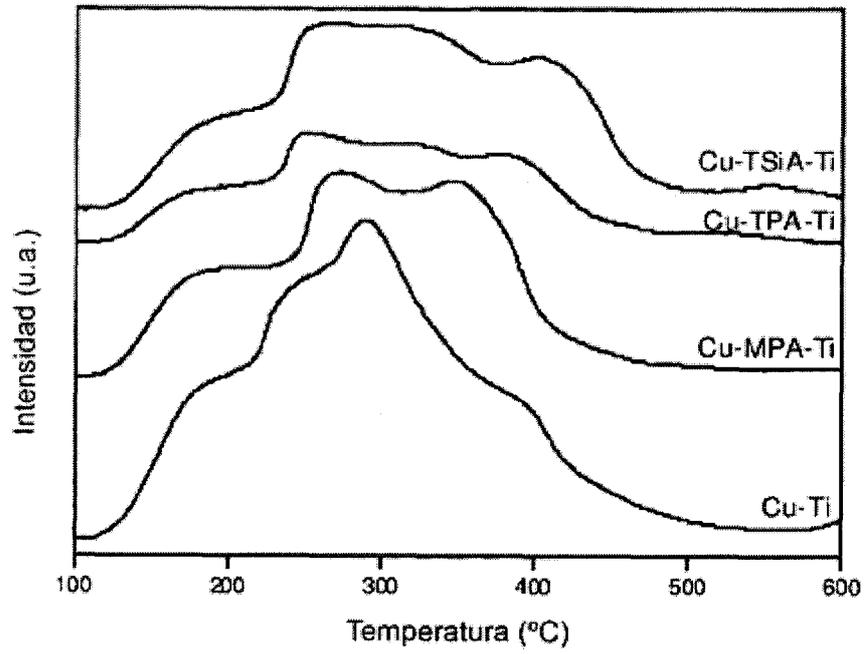


Fig. 10a

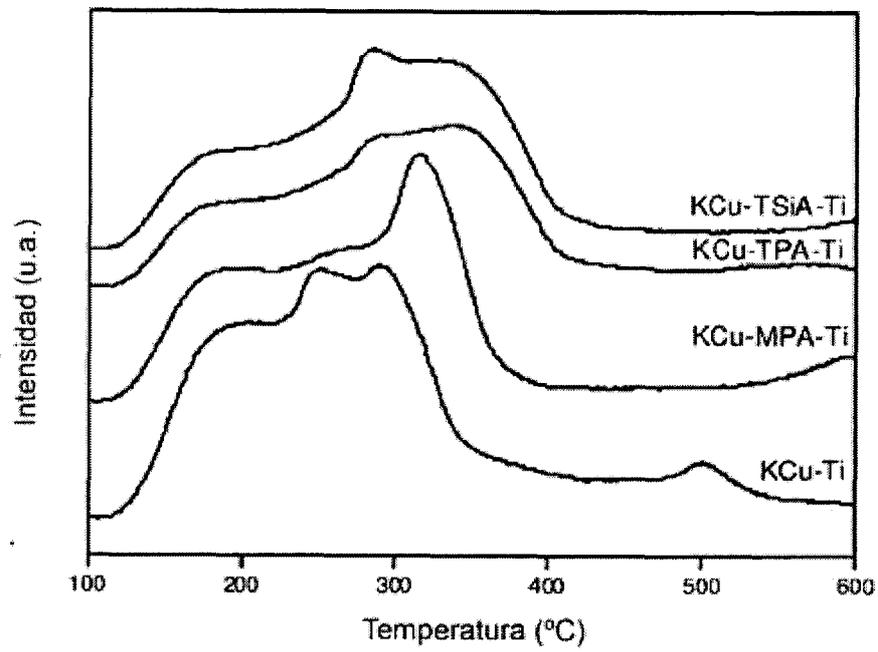


Fig. 10b

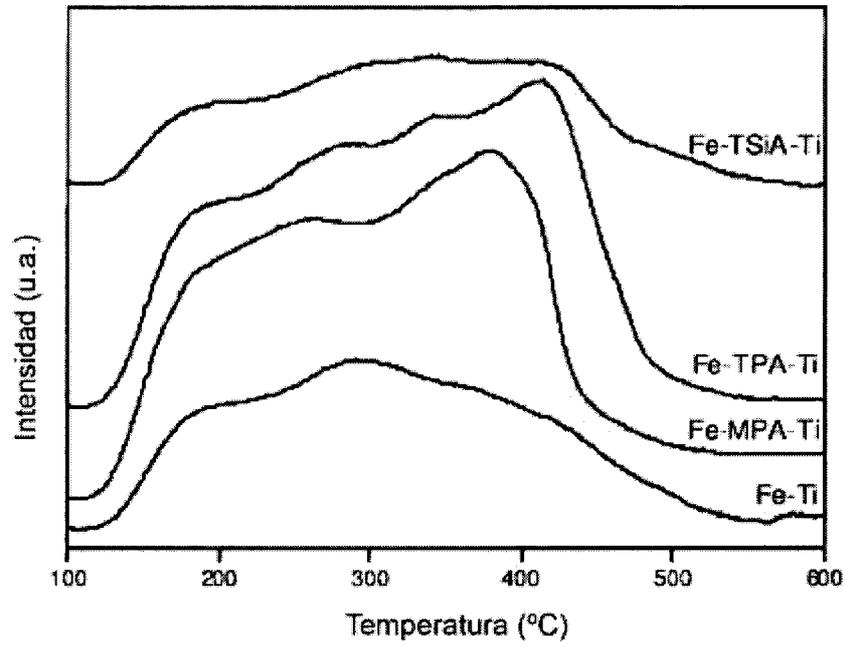


Fig. 10c

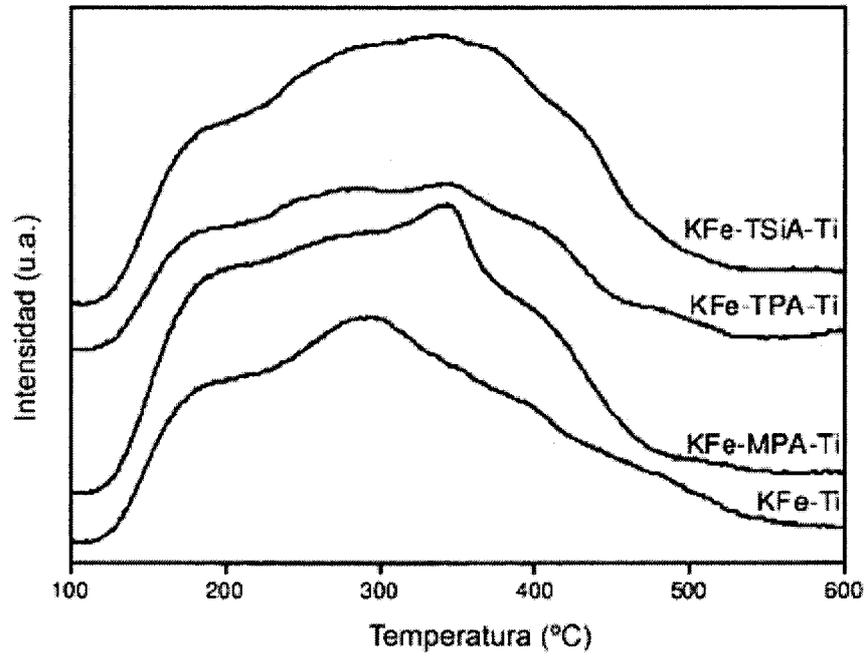


Fig. 10d

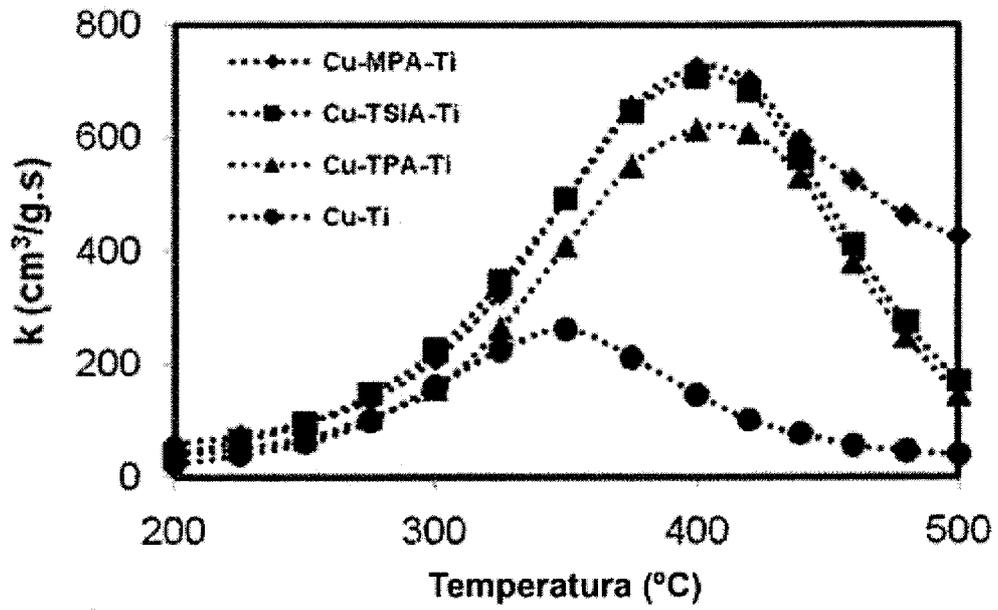


Fig. 11a

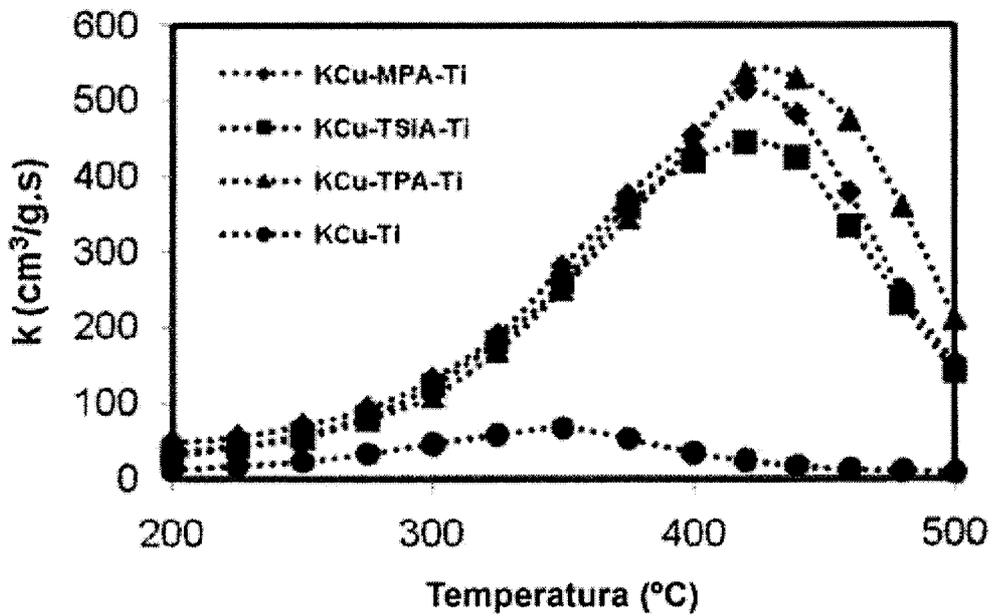


Fig. 11b

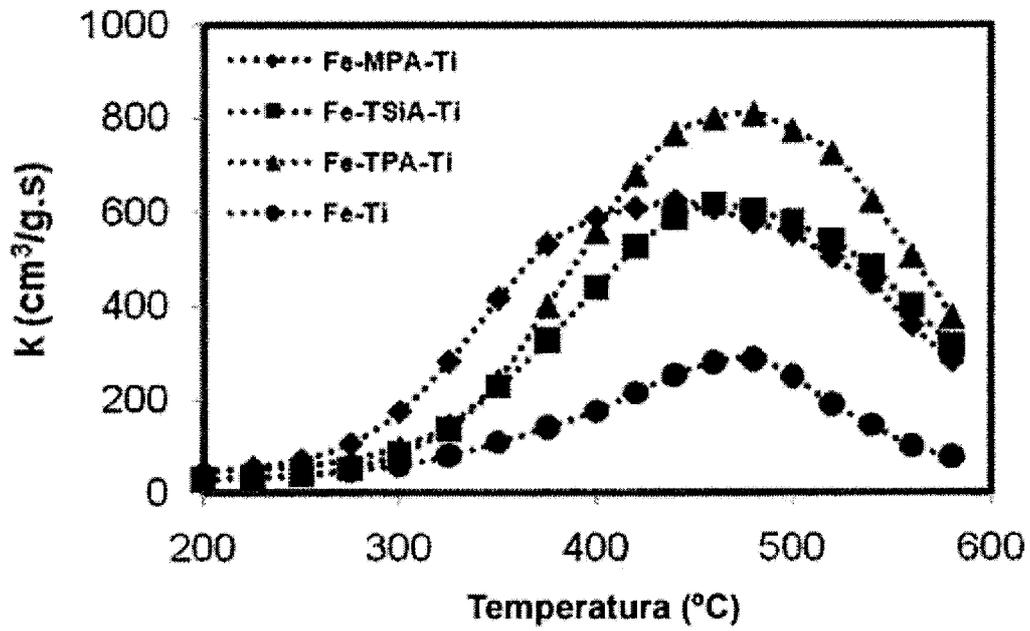


Fig. 12a

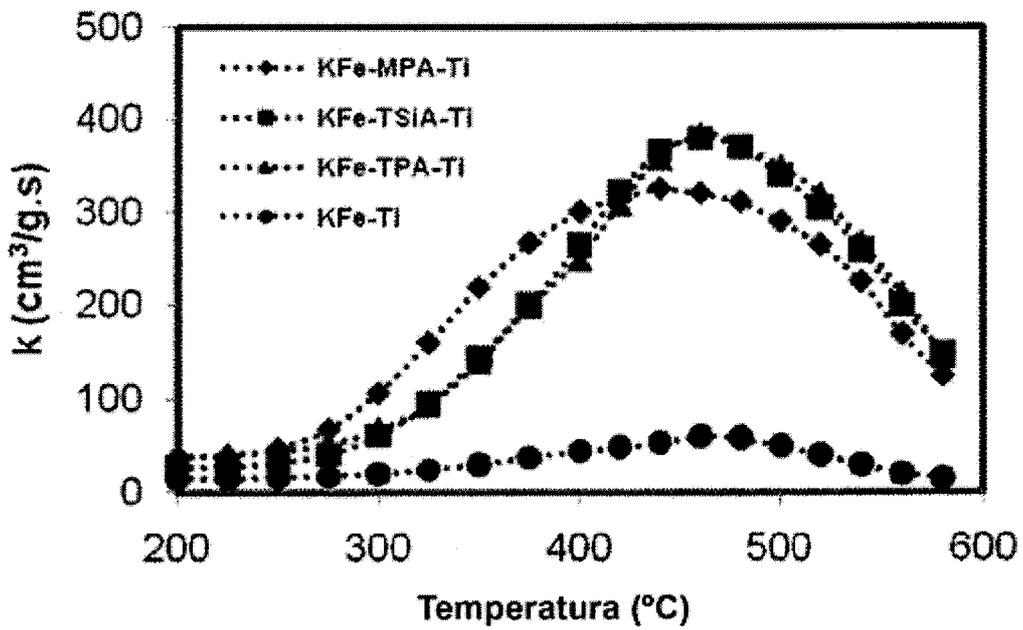


Fig. 12b

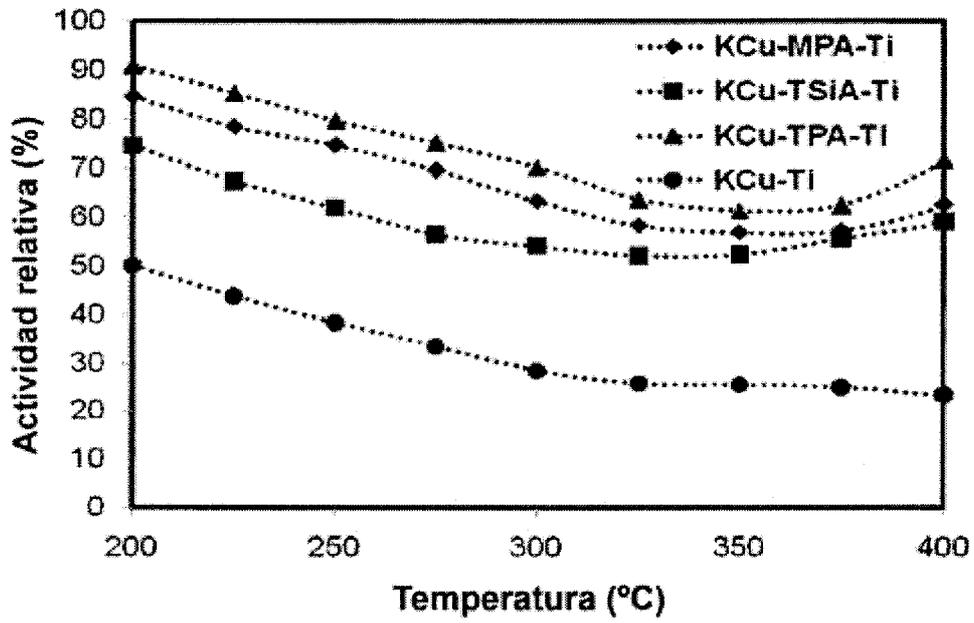


Fig. 13a

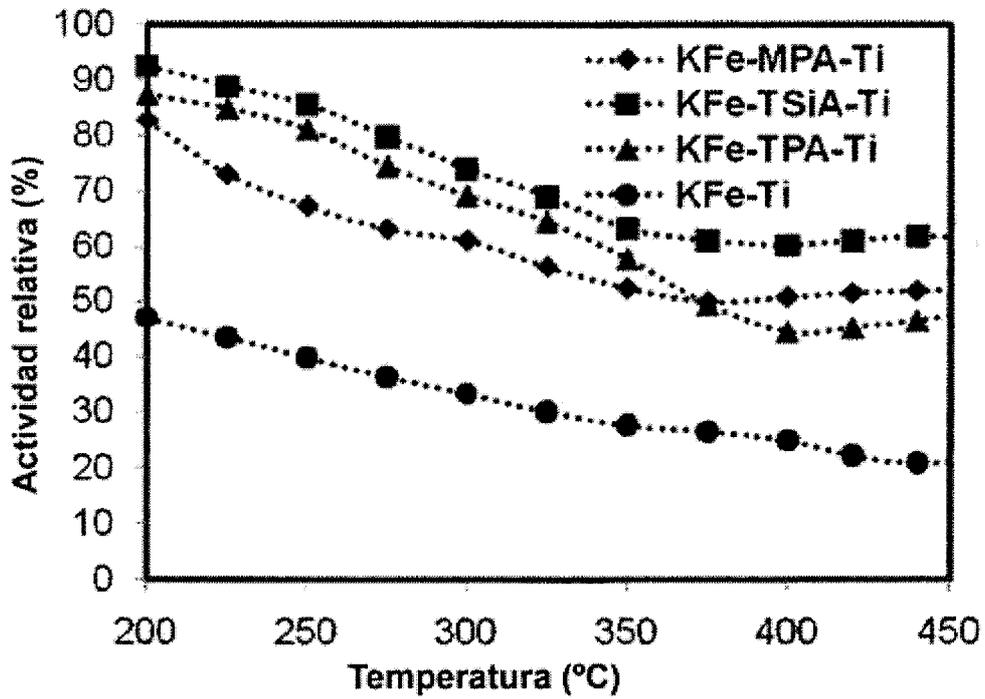


Fig. 13b