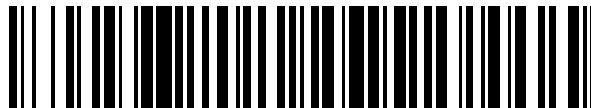


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 130**

51 Int. Cl.:

C09C 1/42 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2007 E 07813971 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2069439**

54 Título: **Partícula de nanocompuesto y proceso para preparar la misma**

30 Prioridad:

24.08.2006 US 509339

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

24.03.2015

73 Titular/es:

**CRISTAL USA INC. (100.0%)
20 Wight Avenue, Suite 150
Hunt Valley, MD 21030, US**

72 Inventor/es:

**FU, GUOYI y
AUGUSTINE, STEVEN, M.**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 532 130 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).

Partícula de nanocompuesto y proceso para preparar la misma**Descripción**

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 El dióxido de titanio es ampliamente usado como un catalizador y/o soporte de catalizador par amuchas aplicaciones, incluyendo química de oxidación, hidrotratamiento, reacciones Claus, fotocatalisis, oxidación total de compuestos orgánicos volátiles, y reacciones DeNO_x. El uso del dióxido de titanio como un soporte de catalizados para la reducción catalítica selectiva del NO_x se enseña en, por ejemplo, las Patentes U.S. N° 4.929.586 y 5.137.855. Aunque la forma cristalina del dióxido de titanio (anatasa, rutilo, y brookita) pueden ser útiles para aplicaciones catalizadoras, se prefiere típicamente la anatasa, ver por ejemplo Patentes U.S: N° 5.330.953 y 6.576.589.

15 Desafortunadamente, el dióxido de titanio es térmicamente inestable cuando se emplea en aplicaciones a altas temperaturas, como DeNO_x. A altas temperaturas, las nanopartículas de dióxido de titanio tienden a conglutinarse, lo que reduce su área de superficie y porosidad. Además, la anatasa puede convertirse al menos parcialmente a la forma de rutilo menos favorable a temperatura alta.

20 Se han empleado un número de estrategias para solventar estos problemas. Un enfoque ha sido añadir un segundo óxido de metal. Por ejemplo, la Patente U.S. N° 5.021.392 divulga un soporte de óxido binario (Dióxido de titanio-zirconia) que está formado de la coprecipitación de sales de titanio y zirconio para formar hidrosol que es envejecido para producir el soporte de óxido binario. La Patente U.S. N° 5.922.294 enseña un método para hacer un óxido mixto por co-hidrólisis de una mezcla de alcóxidos de titanio y alúmina. La Publicación de Solicitud U.S. N° 2003/0103889 divulga un método para hacer un compuesto de dióxido de titanio-sílice que se prepara combinando el dióxido de titanio con un sol de sílice. Cuando el segundo óxido de metal se incorpora en la celosía de dióxido de titanio para formar un óxido mixto único homogéneo, la celosía de cristal y las propiedades catalíticas del dióxido de titanio son típicamente afectadas.

30 Otro enfoque para solventar el problema de la inestabilidad térmica es la aplicación de un recubrimiento al dióxido de titanio. Por ejemplo, la Patente U.S. N° 5.330.953 divulga formar dos recubrimientos de partículas en dióxido de titanio que incluye un primer recubrimiento que comprende óxidos de aluminio, silicio, zirconio y lantano y un segundo recubrimiento de fosfato. Además, la Patente U.S. N° 5.652.192 divulga un método hidrotérmico de hacer una nanopartícula de dióxido de titanio recubierta con sulfato. El método emplea tratamiento hidrotérmico de 35 una mezcla de precursores de dióxido de titanio y sulfato para hacer nanopartículas de dióxido de titanio recubiertas con sulfato en forma cristalina. Un problema con este enfoque es que el recubrimiento puede afectar a las propiedades catalíticas del dióxido de titanio.

40 La US 2006/025301 A1 divulga un método para producir óxidos de metal nanométricos, estables térmicamente y de alta área superficial multicomponente.

La EP0997193 A1 divulga molduras basadas en óxido mixto producido pirogénicamente que comprenden al menos dos materiales seleccionados del grupo de SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ y ZrO₂.

45 En resumen, se necesitan una nueva partícula de nanocompuesto de dióxido de titanio y procesos para hacerlas. Las partículas de nanocompuesto particularmente valiosas habrían mejorado la estabilidad térmica para aplicaciones catalíticas.

50 RESUMEN DE LA INVENCION

La invención es una partícula de nanocompuesto y un proceso para su producción. La partícula de nanocompuesto comprende nanopartículas de dióxido de titanio, nanopartículas de óxido de metal, y un estabilizante de superficie. Las nanopartículas de óxido de metal son dióxido de circonio, dióxido de cerio, óxido de hafnio, óxido de estaño, óxido de niobio y/o óxido de tántalo. El estabilizante de superficie es dióxido de silicio, óxido de aluminio, pentóxido de fósforo, silicato de aluminio y/o fosfato de aluminio. Las nanopartículas de óxido de metal se forman tratando hidrotérmicamente un óxido de metal hidratado amorfo en presencia de las nanopartículas de dióxido de titanio.

60 La partícula de nanocompuesto se prepara primero formando un lodo que comprende nanopartículas de dióxido de titanio, al menos un precursor de óxido de metal soluble y un solvente, seguido por la precipitación del precursor de óxido de metal soluble para formar un lodo que comprende nanopartículas de dióxido de titanio, oxido de metal hidratado amorfo y el solvente. El lodo es después tratado hidrotérmicamente para convertir el óxido de metal hidratado amorfo a nanopartículas de óxido de metal y producir la partícula de nanocompuesto que comprende nanopartículas de óxido de titanio y nanopartículas de óxido de metal. Se añade un estabilizante de 65 superficie antes o inmediatamente después del tratamiento hidrotérmico.

Sorprendentemente, la partícula de nanocompuesto muestra estabilidad térmica mejorada y es un soporte de catalizador activo para el proceso de DeNO_x.

5 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La partícula de nanocompuesto de la invención comprende nanopartículas de dióxido de titanio, al menos una nanopartícula de óxido de metal, y un estabilizante de superficie.

10 Las nanopartículas de dióxido de titanio de la invención tienen un tamaño de cristalito medio de menos de 200 nm, preferiblemente de 1 a 100 nm, y más preferiblemente de 2 a 20 nm. Las nanopartículas de dióxido de titanio pueden estar en la fase de brookita, anatasa o rutilo. Sin embargo, es preferido que las nanopartículas de dióxido de titanio sean predominantemente anatasa, como se determina por patrones de difracción de rayos X. Por predominantemente anatasa, se entiende que las nanopartículas sean al menos 95 por ciento anatasa, y más
15 preferiblemente más del 98 por ciento anatasa. El área de superficie específica de las nanopartículas de dióxido de titanio es típicamente de alrededor de 10 a alrededor de 300 m²/g, preferiblemente de 20 a 200m²/g.

Las nanopartículas de dióxido de titanio adecuadas se pueden obtener de Millennium Chemicals (TIONA® G1) o Kerr McGee (Tronox® Hydrate Paste). Las nanopartículas de dióxido de titanio también se pueden preparar por un proceso conocido en la técnica. Los procesos para preparar nanopartículas de dióxido de titanio son bien conocidos en la técnica. Ver, por ejemplo, la Patente U.S. Nº 4.012.338.

20 La partícula de nanocompuesto comprende al menos una nanopartícula de óxido de metal, La nanopartícula de óxido de metal ayuda a mejorar la estabilidad térmica de las nanopartículas de dióxido de titanio. Las nanopartículas de óxidos de metal adecuadas poseen bajos coeficientes de expansión térmica, buena resistencia mecánica, y estabilidad térmica a temperatura elevadas. Las nanopartículas de óxido de metal de la invención incluyen nanopartículas de dióxido de circonio, dióxido de cerio, óxido de hafnio, óxido de estaño, óxido de niobio, óxido de tántalo, y mezclas de los mismos. Las nanopartículas de óxido de metal preferidas son el dióxido de circonio y el dióxido de cerio, y las más preferidas son las nanopartículas de dióxido de circonio. Las nanopartículas
25 de óxido de metal de la invención tienen un tamaño de cristalito medio menor de 200 nm, preferiblemente de 1 a 50 nm y más preferiblemente de 2 a 10 nm.

La partícula de nanocompuesto también contiene un estabilizante de superficie. Los estabilizantes de superficie de la invención incluyen dióxido de silicio, óxido de aluminio, pentóxido de fósforo, silicato de aluminio y fosfato de aluminio. Más preferiblemente, el estabilizante de superficie es dióxido de silicio o óxido de aluminio.

La partícula de nanocompuesto contiene preferiblemente de un 50 a un 95 por ciento en peso de dióxido de titanio, de un 2 a un 48 por ciento en peso de óxido de metal, y de un 2 a un 20 por ciento en peso del estabilizante de superficie. Más preferiblemente, la partícula de nanocompuesto contiene de un 60 a un 90 por ciento en peso de dióxido de titanio, de un 4 a un 40 por ciento en peso de óxido de metal, y de un 4 a un 15 por ciento en peso del estabilizante de superficie.

La partícula de nanocompuesto de la invención muestra estabilidad térmica aumentada. Preferiblemente, la partícula de nanocompuesto tiene un área de superficie mayor de 60 m²/g después de ser calcinada a 800° C durante 6 horas.

Las nanopartículas de óxido de metal de la partícula de nanocompuesto se forman tratando hidrotérmicamente un óxido de metal hidratado amorfo en presencia de nanopartículas de dióxido de titanio.

50 El proceso de preparar la partícula de nanocompuesto comienza formando primero un lodo que comprende nanopartículas de dióxido de titanio, al menos un precursor de óxido de metal soluble y un solvente. El orden de añadir los compuestos individuales al lodo no es crítico. Por ejemplo, se puede añadir al solvente primero las nanopartículas de dióxido de metal, seguido por la adición de al menos un precursor de óxido de metal soluble. Alternativamente, el precursor de óxido de metal soluble puede añadirse al solvente, seguido por las nanopartículas de dióxido de metal ; o el precursor del óxido de metal y las nanopartículas de dióxido de titanio se pueden añadir simultáneamente al solvente; o el solvente se puede añadir a los otros dos componente. El lodo formado comprende el precursor(es) de óxido de metal disuelto y las nanopartículas de dióxido de titanio sólidas en el solvente. Preferiblemente, el lodo será mezclado concienzudamente para asegurar que el lodo es homogéneo y que el precursor(es) de óxido de metal está completamente disuelto.

60 Preferiblemente, el lodo contiene de un 3 a un 30 por ciento en peso de nanopartículas de dióxido de titanio, y más preferiblemente de un 5 a un 15 por ciento en peso, en base al peso total del lodo.

65 El lodo contiene al menos un precursor de óxido de metal de dióxido de circonio, dióxido de cerio, óxido de hafnio, óxido de estaño, óxido de niobio u óxido de tántalo. Los precursores de óxido de metal son compuestos que

5 contienen metal (compuestos de zirconio, compuestos de cerio, compuestos de aluminio, compuestos de hafnio, compuestos de estaño y/o compuestos de niobio) que forman óxidos de metal cuando se precipitan del solvente. Aunque el proceso de la invención no está limitado por elección a un precursor de óxido de metal particular, los compuestos de metal adecuados útiles en la invención incluyen, pero no están limitados a, haluros metálicos, oxihalogenuros metálicos, alcóxidos metálicos, acetatos metálicos, acetilacetatos de metal y de circonio, de cerio, hafnio, estaño, niobio y tántalo. Por ejemplo, se pueden usar tetracloruro de zirconio, oxitricloruro de tántalo, acetato de cerio, acetilacetato de niobio, y tetraóxido de estaño.

10 El solvente es cualquier líquido que es capaz de disolver el precursor(s) de óxido de metal. Preferiblemente, el solvente es agua. Sin embargo, también son adecuados solventes próticos no acuosos con constantes dieléctricas altas. Los solventes próticos no acuosos preferidos son alcoholes. Los alcoholes preferidos incluyen alcoholes C₁-C₄ alifáticos como metanol, etanol isopropanol, terc-butanol y mezclas de los mismos. También se pueden emplear mezclas de agua y uno o más solventes próticos no acuosos.

15 Después de formar el lodo, el precursor de óxido de metal soluble es precipitado del lodo para formar un óxido de metal hidratado amorfo. En el proceso de la invención se puede emplear cualquier método adecuado que sea capaz de precipitar un óxido de metal hidratado amorfo de la solución. Por ejemplo, se pueden emplear técnicas de desplazamiento del pH, desplazamiento de solvente, intercambio iónico para formar sales o hidróxidos insolubles, reacciones de condensación, e hidrólisis térmica. Preferiblemente, el pH del lodo se ajusta a un pH de 7 a 10
20 añadiendo un ácido o base que sea capaz de precipitar el óxido de metal del lodo. La sustancia de ajuste del pH es preferiblemente que se descompondrá durante el post tratamiento, por ejemplo por calcinación de la partícula de nanocompuesto. Las bases adecuadas incluyen aminas, amoníaco y cualquier base orgánica con pK_a de 9,0 o mayor. El más preferido es el amoníaco. También se puede emplear cualquier ácido inorgánico u orgánico. Los ácidos preferidos incluyen ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico; el más preferido es el ácido nítrico.

25 Después de la precipitación, el lodo comprende nanopartículas de dióxido de titanio, óxido de metal hidratado amorfo y el solvente. El óxido de metal hidratado amorfo puede estar depositado en la superficie de las nanopartículas de dióxido de titanio, flotar libremente en el lodo o una mezcla de ambos.

30 Después del paso de precipitación, el lodo es tratado hidrotérmicamente para convertir el óxido de metal hidratado amorfo a nanopartículas de óxido de metal y producir una partícula de nanocompuesto que comprende nanopartículas de óxido de titanio y nanopartículas de óxido de metal. El tratamiento hidrotérmico consiste en calentar el lodo a una temperatura alta, preferiblemente a presión elevada. Preferiblemente, el lodo se calienta a una temperatura de 60° C a 250° C y a una presión manométrica de desde 140kPa a 3450 kPa (20 a 500 psig). Más
35 preferiblemente, el lodo se calienta a una temperatura de 80° C a 130° C y a una presión manométrica de desde 140 kPa a 1380 kPa (20 a 200 psig).

40 Preferiblemente, el lodo es tratado hidrotérmicamente durante un periodo de tiempo entre 3 a 24 horas, sin embargo el tiempo no es crítico. La temperatura, presión y el tiempo del tratamiento hidrotérmico deben ser suficientes para la nucleación y crecimiento de nanopartículas de óxido de metal. Una ventaja del proceso hidrotérmico es que forma nanopartículas de óxido de metal bajo condiciones de reacción relativamente suaves lo que puede minimizar cualquier efecto en las propiedades de superficie y estructura cristalina de las nanopartículas de dióxido de titanio.

45 El estabilizante de superficie se añade antes o inmediatamente después del tratamiento hidrotérmico. En un método, el estabilizante de superficie puede añadirse al lodo en cualquier momento antes del tratamiento hidrotérmico. Por ejemplo, el estabilizante de superficie puede añadirse al lodo antes de precipitar el óxido de metal hidratado amorfo o después de la precipitación del óxido de metal hidratado amorfo. El lodo puede ser después
50 procesado de la manera descrita anteriormente. Alternativamente, el estabilizante de superficie puede añadirse inmediatamente después del tratamiento hidrotérmico, es decir, antes de la separación del producto de partícula de nanocompuesto del solvente, y la calcinación opcional. Preferiblemente, el estabilizante de superficie se añadirá al lodo con mezclado exhaustivo. Típicamente, el lodo se mezcla durante un periodo de un minuto a tres horas después de la adición del estabilizante de superficie. Los compuestos adecuados para el estabilizante de superficie incluyen dióxido de silicio amorfo, incluyendo dióxido de silicio coloidal, haluros o alcóxidos de silicio y aluminio y
55 fosfato de aluminio.

Después del tratamiento hidrotérmico, el producto de partícula de nanocompuesto es preferiblemente separado del solvente por cualquier medio (por ejemplo, filtración decantación, centrifugación y similares), lavado con agua y secado. Preferiblemente, la partícula de nanocompuesto es calcinada por cocción a una temperatura
60 elevada. La calcinación se puede realizar en presencia de oxígeno (del aire, por ejemplo) o un gas inerte que esté sustancialmente libre de oxígeno como nitrógeno, argón, neón, helio o similar o mezcla de los mismos. Opcionalmente, la calcinación se puede realizar en presencia de un gas reductor, como monóxido de carbono. La calcinación se realiza preferiblemente a una temperatura de al menos 250° C. Más preferiblemente la temperatura de calcinación es al menos 300° C pero no mayor de 1000° C. Típicamente, serán suficientes tiempos de calcinación
65 de alrededor de 0,5 a 24 horas.

La invención también comprende un catalizador que contienen la partícula de nanocompuesto. El catalizador comprende la partícula de nanocompuesto y al menos un componente metálico. El componente metálico comprende uno o más metales, incluyendo platino, oro, plata, paladio, cobre, tungsteno, molibdeno, vanadio, hierro, rodio, níquel, manganeso, cromo, cobalto, y rutenio. El componente metálico puede ser el propio metal o cualquier compuesto que contenga el metal. Preferiblemente, el componente metálico es un óxido de metal.

Típicamente, la cantidad de metal presente en el catalizador estará en el intervalo del 0,001 al 30 por ciento en peso, preferiblemente del 0,005 al 20 por ciento en peso, y particularmente del 0,01 al 10 por ciento en peso, en base al peso total del catalizador.

El catalizador puede ser preparado por cualquier método adecuado. En un método, el componente metálico se añade durante la preparación de la propia partícula de nanocompuesto. Por ejemplo, el componente metálico puede añadirse al lodo antes o después del tratamiento hidrotérmico, y se puede procesar de la misma manera que se ha descrito anteriormente. Alternativamente, el componente metálico puede ser depositado directamente en la partícula de nanocompuesto. Por ejemplo, el componente metálico puede estar soportado en la partícula de nanocompuesto por impregnación, adsorción, precipitación o similares.

Los componentes metálicos adecuados incluyen los propios metales, además de alcóxidos de metal como etóxido de tungsteno, haluros de metal como cloruro de tungsteno, oxihaluros de metal como oxiclорuro de tungsteno, ácidos metálicos como ácido tungstico, y óxidos de metal como tungstato de amonio, pentóxido de vanadio, óxido de molibdeno y el monóxido de cobre.

Los catalizadores preferidos contienen trióxido de tungsteno y/o pentóxido de vanadio. Preferiblemente, el catalizador comprende de un 0,1 a un 10 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y de un 4 a un 20 por ciento en peso de trióxido de tungsteno, más preferiblemente entre un 0,2 a un 7 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y entre un 4 a un 16 por ciento en peso de trióxido de tungsteno, y lo más preferiblemente entre un 0,2 a un 5 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y un 5 a un 12 por ciento en peso de trióxido de tungsteno.

La partícula de nanocompuesto puede ser calcinada antes o después de la adición del componente metálico. La temperatura a la que se calcina la nanopartícula de nanocompuesto depende del uso final para el que se pretende. Preferiblemente, la calcinación se realiza a una temperatura de 400° C a 900° C, más preferiblemente de 600° C a 800° C y lo más preferiblemente de 650° C a 750° C.

El catalizador es particularmente útil en aplicaciones de DeNO_x. La aplicación de DeNO_x comprende poner en contacto un flujo de residuos que contiene óxidos de nitrógeno con el catalizador para reducir la cantidad de óxidos de nitrógeno en el flujo de residuos. Tales aplicaciones son bien conocidas en la técnica. En este proceso, los óxidos de nitrógeno se reducen por amoníaco (u otro agente reductor como hidrocarburos no quemados presentes en el efluente de gas de residuos) en presencia del catalizador con la formación de nitrógeno. Ver por ejemplo Patentes U.S. N° 3.279.884, 4.048.112 y 4.085.193.

EJEMPLO 1: Preparación del Nanocompuesto

Nanocompuesto 1A

Preparación de la Nanopartícula de Dióxido de Titanio: Se carga una solución de TiSO₄ (2000g, 7,6 % en peso TiO₂) a un reactor 2-L y el pH de la solución se ajusta a alrededor de 1 con una solución de hidróxido de amonio (29 % de NH₃ en agua, producto de Aldrich) bajo agitación constante a temperatura ambiente. Se disuelve después urea (550 g) en la solución y la temperatura se eleva a 98° C durante 3 horas. Después de enfriarse, se separan las nanopartículas de dióxido de titanio por filtración y se lavan con agua. Las nanopartículas de titanio filtradas se redispersan en agua para formar un lodo 2-L.

Preparación del nanocompuesto: Se añade la mitad del lodo 2-L a un vaso de precipitación 2-L y se disuelve ZrOCl₂·8H₂O (50 g) en el lodo. Bajo agitación fuerte, se añade una solución de hidróxido de amonio (29% de NH₃ en agua) lentamente hasta que el pH del lodo es de alrededor de 10 y se precipita el ZrO₂. Se añade después SiO₂ ahumado (5 g) al lodo, el lodo se carga a un reactor hidrotérmico agitado 2-L y se trata hidrotérmicamente a 90° C durante 12 horas. Se enfría el producto, se separa por filtración y se lava con agua. La torta lavada se seca en un horno a 100° C durante 12 horas y se calcina en un horno a 800° C durante 6 horas para producir el Nanocompuesto 1A.

Nanocompuestos 1B-1H: Se sigue el procedimiento de partícula de nanocompuesto del Nanocompuesto 1A anterior excepto que se usan nanopartículas de TiO₂ comerciales (Millennium Tiona® G1). Las partículas 1B, 1C y 1D, 1E y 1F usan SiO₂ ahumado como estabilizante de superficie. La partícula 1G usa un sol de SiO₂ como estabilizante de superficie, y la partícula 1H usa fosfato de aluminio como el estabilizante de superficie. Las cantidades de TiO₂, ZrO₂ y estabilizante de superficie se varían para proporcionar al Nanocompuesto 1B, 1C, 1D,

1E, 1F, 1G y 1H de composición variable.

Nanocompuestos Comparativos 1I-1J: Se sigue el procedimiento de partícula de nanocompuesto del Nanocompuesto 1B excepto que se omite el ZrO_2 para el Nanocompuesto 1I, y se omite el SiO_2 para el Nanocompuesto 1J.

Los nanocompuestos resultantes (después de la calcinación a $800^\circ C$) se analizan para composición, área de superficie, volumen de poro y medición de tamaño de cristal de TiO_2 y ZrO_2 . Ver la Tabla 1 para los resultados.

La formación de nanopartículas de óxido de metal después del tratamiento hidrotérmico se confirmó por prueba de difracción de rayos x. Antes del tratamiento hidrotérmico sólo se detectaron por difracción de rayos x las nanopartículas de dióxido de titanio. Después del tratamiento hidrotérmico, se detectó una segunda fase cristalina correspondiente a las nanopartículas de óxido de metal.

EJEMPLO 2: Preparación del Catalizador de $DeNO_x$

El catalizador se prepara de acuerdo con el procedimiento descrito en la Solicitud U.S. en tramitación N° de Serie 10/968.706. El nanocompuesto (75 g) se hace lodo en agua desionizada (175 mL) y se añade ácido sulfúrico concentrado hasta que el pH alcanza 0. Se añade una solución de paratungstato de amonio (9,38 g AMT en 150 mL de agua desionizada, formada mezclando a $50^\circ C$) al lodo de nanocompuesto y se mezcla durante 1 hora. Se filtra el polvo, se seca a $110^\circ C$ durante la noche y después se calcina a $500^\circ C$ durante 6 horas. Se añade entonces el polvo (10 g) a una solución de óxido de vanadio (0,185 g de monoetanolamina y 0,092 g de V_2O_5 en 20 mL de agua desionizada, formada mezclando a $60^\circ C$ hasta la disolución) y se agita durante 10 minutos. El solvente se evapora al vacío y el sólido se seca a $110^\circ C$ durante la noche, y después se calcina a $600^\circ C$ durante 6 horas. El catalizador contenía aproximadamente un 10% en peso de WO_3 y 0,9% en peso de V_2O_5 .

Los nanocompuestos 1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 1F, 1G, 1H, 1I, y 1J se usan para formar los Catalizadores 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F, 2G, 2H, 2I, y 2J, respectivamente.

EJEMPLO 3 Prueba de $DeNO_x$

Los catalizadores se cargan en un reactor de flujo de tapón convencional con una alimentación que consiste de 300 ppm de NO, 360 ppm de NH_3 , 3% de O_2 , 10 % de H_2O y N_2 de equilibrio a una velocidad espacial que es de 80.000/hora. La reducción catalítica del NH_3 se realiza a $270^\circ C$ y $320^\circ C$.

Los resultados se muestran en la Tabla 2. Los resultados están registrados como el porcentaje de conversión y actividad de NO. La actividad se expresa como $k \cdot \tau$ donde $k \cdot \tau$ representa la constante de actividad multiplica por el tiempo de contacto. Se acepta generalmente que la reducción catalítica selectiva del amoniaco (NH_3) es de primer orden con respecto al NO, y de orden cero con respecto al NH_3 . Por lo tanto, la actividad se calcula de la conversión como $k \cdot \tau = -\ln(1 - \text{conversión})$ donde la conversión se representa como una fracción de 1.

TABLA 1: Cantidades de TiO₂, ZrO₂ y Estabilizante de Superficie en las Partículas de Nanocompuesto

Nano. #	TiO ₂ (wt.%)	ZrO ₂ (p.%)	SiO ₂ or AlPO ₄ (p.%)	S.A. (m ² /g)	P.V. (cm ³ /g)	Tamaño del Cristal (nm)	
						TiO ₂	ZrO ₂
1A	76	19	5	156	0.33	6.8	-
1B	90	5	5	97	0.39	17.0	6.8
1C	80	15	5	109	0.76	14.5	6.2
1D	70	25	5	112	0.78	14.6	6.4
1E	55	40	5	110	0.65	14.5	7.3
1F	75	15	10	133	0.75	12.4	5.7
1G	75	15	10	143	0.71	10.8	4.0
1H	80	15	5	98	0.76	15.8	6.7
1I *	95	0	5	78	0.30	19.8	
1J *	80	20	0	51	0.67	21.9	11.4
* Ejemplo Comparativo							

TABLA 2: Resultados de DeNO_x

Catalizador	Ejecuciones a 270°C		Ejecuciones a 320°C*	
	NO Conversión (%)	Actividad (k*tau)	NO Conversión (%)	Actividad (k*tau)
2A	39.6	0.504	70.6	1.224
2B	77.9	1.511	91.7	2.492
2C	59.5	0.903	91.4	2.452
2D	64.2	1.028	88.1	2.13
2E	55.0	0.80	77.0	1.470
2F	44.9	0.596	84.6	1.870
2G	39.6	0.504	70.9	1.234
2H	59.9	0.915	82.3	1.732
2I *	54.8	0.795	74.6	1.369
2J *	53.5	0.765	72.1	1.277
* Ejemplo Comparativo				

Reivindicaciones

1. una partícula de nanocompuesto que comprende:
- 5 (a) nanopartículas de dióxido de titanio;
 (b) nanopartículas de óxido de metal seleccionadas del grupo consistente de dióxido de circonio, dióxido de cerio, óxido de hafnio, óxido de estaño, óxido de niobio y óxido de tántalo; y
 (c) un estabilizante de superficie seleccionado del grupo consistente de dióxido de silicio, óxido de aluminio, pentóxido de fósforo, silicato de aluminio y fosfato de aluminio,
 10 en donde las nanopartículas de óxido de metal se forman tratando hidrotérmicamente un óxido de metal hidratado amorfo en presencia de nanopartículas de dióxido de titanio.
2. El nanocompuesto de la reivindicación 1 en donde las nanopartículas de óxido de metal son dióxido de circonio.
- 15 3. Un catalizador que comprende la partícula de nanocompuesto de la reivindicación 1 y al menos un componente metálico que comprende un metal seleccionado del grupo consistente de platino, oro, plata, paladio, cobre, tungsteno, molibdeno, vanadio, hierro, rodio, níquel, manganeso, cromo, cobalto, y rutenio.
- 20 4. El catalizador de la reivindicación 3 en donde el componente metálico es seleccionado del grupo consistente de trióxido de tungsteno y pentóxido de vanadio.
5. El catalizador de la reivindicación 4 que comprende de un 0,1 a un 10 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y de un 4 a un 20 por ciento en peso de trióxido de tungsteno.
- 25 6. Un proceso que comprende poner en contacto un flujo de residuos que contiene óxidos de nitrógeno con el catalizador de la reivindicación 4 para reducir la cantidad de óxidos de nitrógeno en el flujo de residuos.
7. Un proceso para preparar una partícula de nanocompuesto que comprende:
- 30 (a) formar un lodo que comprende nanopartículas de dióxido de titanio, al menos un precursor de óxido de metal soluble y un solvente;
 (b) precipitar el precursor de óxido de metal soluble para formar un lodo que comprende nanopartículas de dióxido de titanio, un óxido de metal hidratado amorfo y el solvente;
 (c) tratar hidrotérmicamente el lodo del paso (b) para convertir el óxido de metal hidratado amorfo a
 35 nanopartículas de óxido de metal; y
 (d) calcinar opcionalmente la partícula de nanocompuesto,
 en donde se añade un estabilizante de superficie antes o inmediatamente después del tratamiento hidrotérmico.
- 40 8. El proceso de la reivindicación 7 en donde el tratamiento hidrotérmico se realiza a una temperatura que varía de 60° C a 250° C y una presión que varía de (240 kPa a 3550 kPa (20 a 500 psig).
9. La partícula de nanocompuesto de la reivindicación 1 o el proceso de la reivindicación 7 en donde las nanopartículas de dióxido de titanio son predominantemente anatasa.
- 45 10. El proceso de la reivindicación 7 en donde el precursor de óxido de metal soluble es seleccionado del grupo consistente de compuestos de circonio, cerio, aluminio, hafnio, estaño y niobio.
- 50 11. El proceso de la reivindicación 7 en donde el estabilizante de superficie es seleccionado del grupo consistente de dióxido de silicio amorfo, haluros o alcóxidos de silicio y aluminio, y fosfato de aluminio.
12. La partícula de nanocompuesto de la reivindicación 1 o el proceso de la reivindicación 7 en donde la partícula de nanocompuesto comprende de un 50 a un 95 por ciento en peso de dióxido de titanio, de un 2 a un 48 por ciento en peso de nanopartículas de óxido de metal, y de un 2 a un 20 por ciento en peso de estabilizante de superficie.
- 55 13. El proceso de la reivindicación 7 que comprende además añadir al menos un componente metálico que comprende un metal seleccionado del grupo consistente de platino, oro, plata, paladio, tungsteno, vanadio, molibdeno y cobre.
- 60 14. El proceso de la reivindicación 13 en donde el componente metálico es seleccionado del grupo consistente de paratungstato de amonio y pentóxido de vanadio.
15. El proceso de la reivindicación 14 en donde la partícula de nanocompuesto comprende de un 0,1 a un 10 por ciento en peso de pentóxido de vanadio y de un 4 a un 20 por ciento en peso de trióxido de tungsteno.
- 65

16. La partícula de nanocompuesto de la reivindicación 1 o el proceso de la reivindicación 7 en donde la partícula de nanocompuesto tiene un área de superficie mayor de $60 \text{ m}^2/\text{g}$ después de ser calcinada a 800° C durante 6 horas.

17. El proceso de la reivindicación 7 en donde el solvente es agua.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65