

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 259**

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2011 PCT/EP2011/064727**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2012 WO2012052209**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2011 E 11746587 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2629887**

54 Título: **Catalizador soportado de residuos de disgregación de solución negra que contiene sulfato de titanilo**

30 Prioridad:

22.10.2010 EP 10188521

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.06.2017

73 Titular/es:

**HUNTSMAN P&A UERDINGEN GMBH (100.0%)
Rheinuferstrasse 7-9
47829 Krefeld, DE**

72 Inventor/es:

**AUER, GERHARD y
HIPLER, FRANK**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 617 259 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 soportado de residuos de disgregación de solución negra que contiene sulfato de titanilo

5 Campo técnico

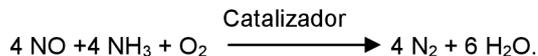
La invención se refiere a una composición que comprende residuo de disgregación que contiene TiO_2 de la preparación de dióxido de titanio y al menos otro componente que es catalíticamente activo así como cuerpos sólidos catalíticamente activos con estabilidad dimensional que se pueden obtener a partir de esta composición y se pueden usar como catalizador, por ejemplo, para la reducción de óxidos de nitrógeno.

Estado de la técnica

15 Los catalizadores soportados tienen una gran importancia económica y representan, en cuanto a la cantidad, el mayor grupo de catalizadores heterogéneos. Se emplean, por ejemplo, para el tratamiento de materias primas fósiles, el procesamiento posterior de productos intermedios y en la síntesis de productos químicos. Además, los catalizadores soportados han ganado significativamente importancia económica en el campo de la depuración de gases de escape para la protección frente a emisiones.

20 En este sentido, el dióxido de titanio y catalizadores que contienen titanio representan una fracción importante. Los soportes de catalizador disponibles en el mercado a base de dióxido de titanio se preparan sobre todo mediante reacciones de precipitación de sales que contienen titanio, hidrólisis de compuestos que contienen titanio o mediante pirólisis a la llama de precursores que contienen titanio.

25 Los catalizadores soportados desempeñan un papel importante en particular en la degradación catalítica de óxidos de nitrógeno. La generación de óxidos de nitrógeno (NO_x) en procesos de combustión es problemática desde puntos de vista medioambientales y se conocen distintos procedimientos para la reducción de óxidos de nitrógeno en gases de escape. Ha obtenido una importancia particular la reducción catalítica selectiva (SCR), reduciéndose los óxidos de nitrógeno mediante compuestos que contienen nitrógeno añadidos, preferentemente amoníaco o urea, en presencia de un catalizador. La reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno mediante amoníaco (NH_3 -SCR) se puede resumir del siguiente modo:



35 Los campos de uso en el ámbito estacionario son, por ejemplo, centrales eléctricas, centrales carboeléctricas, centrales eléctricas de gas, plantas incineradoras de basuras, instalaciones para la producción o procesamiento de ácido nítrico, acerías así como en el campo móvil automóviles, tales como turismos y camiones al igual que barcos.

40 Los catalizadores comerciales para la SCR son en particular metales nobles, óxidos de metal y zeolitas. Se proporciona una revisión por Pio Forzatti, Present status and perspectives in de- NO_x SCR catalysis, en: Applied Catalysis A: General 222 (2001) 221-236. Un sistema de catalizador importante son los catalizadores de WO_3 o V_2O_5 - WO_3 soportados en un soporte de TiO_2 , estando presente el TiO_2 por norma general sobre todo en la forma de anatasa (véase por ejemplos los documentos US 5.723.404 o WO2006/0044768).

45 El objeto del documento WO 2008/015259 es un árdo que contiene titanio, un procedimiento para su preparación y su uso. El documento DE 10 2007 055 751 describe un cuerpo de moldeo que contiene titanio, un procedimiento para su preparación y su uso.

Resumen de la invención

50 Ante este trasfondo, el objetivo de la presente invención es facilitar un soporte de catalizador o catalizador que se pueda preparar económicamente, que muestre una buena actividad, en particular en la reducción de óxido de nitrógeno.

55 Este objetivo se resuelve de acuerdo con la invención facilitando una composición que contiene

- I. el residuo de disgregación insoluble que se produce en la obtención de dióxido de titanio según el procedimiento de sulfato con disgregación de la sustancia de partida que contiene titanio con ácido sulfúrico y
- II. al menos otro componente que es catalíticamente activo,

60 conteniendo la composición uno o varios compuestos de wolframio y/o vanadio como componente (II), conteniendo la composición al menos el 1,0 % en peso en wolframio, calculado como WO_3 y/o al menos el 0,05 % en peso de vanadio, calculado como V_2O_5 , en relación con el contenido de sólidos de la composición.

El objetivo se resuelve como alternativa facilitando un cuerpo sólido catalíticamente activo con estabilidad

dimensional que se puede obtener mediante

(i) mezcla de la composición que se ha indicado anteriormente con aglutinantes, dado el caso plastificantes y otros aditivos, conformación de la composición obtenida de este modo, preferentemente mediante extrusión y posterior calcinación o

5 (ii) aplicación de la composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 dado el caso junto con aglutinantes, plastificantes y/u otros aditivos sobre un material de soporte y posterior calcinación.

10 La invención se refiere también al uso del residuo de disgregación o de la composición de acuerdo con la invención al igual que del cuerpo sólido con estabilidad dimensional de acuerdo con la invención como catalizador o para la preparación de un catalizador.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de la composición de acuerdo con la invención, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

15 (a) disgregación de una sustancia de partida que contiene titanio con ácido sulfúrico para obtener una solución de disgregación que contiene sólidos;

(b) separación de los sólidos contenidos en la solución de disgregación para obtener un residuo de disgregación y una solución de disgregación en esencia libre de sólidos;

20 (c) opcionalmente neutralización y/o eliminación por lavado parcial de las impurezas, en particular de las sales neutras;

(d) mezcla del residuo de disgregación con al menos otro componente que es catalíticamente activo y

(e) opcionalmente calcinación de la mezcla obtenida.

Figuras

25 La Figura 1 muestra un difractograma de rayos X del residuo de disgregación lavado y secado. A este respecto se pueden comprobar entre otros los siguientes compuestos: rutilo, óxido de titanio de magnesio, ilmenita y anatasa.

30 La Figura 2 muestra la actividad catalítica (reacción de NO) de un residuo de disgregación (TK) de acuerdo con la invención, una composición de acuerdo con la invención de residuo de disgregación y el 1,5 % en peso de V_2O_5 (TK-V) así como una composición de acuerdo con la invención de residuo de disgregación con el 1,5 % en peso de V_2O_5 y el 10 % en peso de WO_3 (TK-V-W) en el intervalo de temperaturas de 150 °C a 750 °C.

35 La Figura 3 muestra la actividad catalítica (reacción de NO) de una composición de acuerdo con la invención de residuo de disgregación y el 1,5 % en peso de V_2O_5 (TK-V) en comparación con catalizadores de V_2O_5 soportados convencionales sobre un soporte de anatasa-TiO₂ (Ti-V 3, partiendo de una anatasa con una superficie BET de 90 m²/g; Ti-V 4 partiendo de una anatasa con una superficie BET de 350 m²/g) en el intervalo de temperaturas de 150 °C a 750 °C.

40 La Figura 4 muestra la actividad catalítica (reacción de NO) de una composición de acuerdo con la invención de residuo de disgregación con el 1,5 % en peso de V_2O_5 y el 10 % en peso de WO_3 (TK-V-W) en comparación con catalizadores de V_2O_5 - WO_3 soportados convencionales sobre un soporte de anatasa-TiO₂ (Ti-V-W 1 basado en un material de laboratorio y Ti-V-W 2 basado en el material disponible en el mercado que contiene crenox A-DW-1) en el intervalo de temperaturas de 150 °C a 750 °C.

45 La Figura 5 muestra las actividades catalíticas (reacciones de NO) de composiciones de acuerdo con la invención de residuos de disgregación tratados de forma distinta, tal como se describe en los Ejemplos 2A a 2F, con el 1,5 % en peso de V_2O_5 y el 10 % en peso de WO_3 (A-V-W a F-V-W) en comparación con un catalizador de V_2O_5 - WO_3 soportado convencional sobre un soporte de anatasa-TiO₂ (Ti-V-W) en el intervalo de temperaturas de 150 °C a 750 °C.

Descripción detallada de la invención

50 Las formas de realización de la invención descritas a continuación se pueden combinar de forma discrecional entre sí y conducen de este modo a formas de realización particularmente preferentes.

55 La siguiente descripción detallada desvela variantes específicas y/o preferentes de las características de acuerdo con la invención individuales. Se ha de entender que también tales formas de realización son de acuerdo con la invención y por norma general incluso se prefieren de las que se producen mediante combinaciones discrecionales de dos o varias formas de realización preferentes.

60 A menos que se indique de otro modo, los términos "que comprende" o "comprendido" se usan en relación con la presente solicitud para indicar que, aparte de los componentes indicados de forma explícita, opcionalmente pueden estar presentes otros componentes. No obstante, los términos también se han de entender de tal manera que por ello quedan comprendidas también las formas de realización se componen únicamente de los componentes indicados, es decir, que no contienen componentes adicionales distintos de los indicados.

65 A menos que se indique de otro modo, todos los porcentajes son porcentajes en relación con el peso. Las indicaciones de porcentajes u otras indicaciones de cantidades relativas de un componente que se define por un

término genérico se han de entender de tal manera que se refieren a la cantidad total de todas las variantes específicas que se incluyen en el término genérico. Con un componente definido de manera genérica en una forma de realización de acuerdo con la invención además específica en cuanto a una variante específica que se incluye en el término genérico, esto se ha de entender de tal forma que adicionalmente no existen otras variantes específicas que se incluyen en el término genérico, de tal manera que la cantidad total indicada originalmente de todas las variantes específicas se refiere ahora a la cantidad de una variante específica determinada.

Componente (I): el residuo de disgregación

El componente (I) de la composición de acuerdo con la invención es el residuo de disgregación insoluble que se produce en la obtención de dióxido de titanio según el procedimiento de sulfato con disgregación de la sustancia de partida que contiene titanio con ácido sulfúrico.

En la preparación de dióxido de titanio según el procedimiento de sulfato se produce después de la disgregación de las materias primas que contienen titanio con ácido sulfúrico la denominada solución negra que contiene sulfato de titanilo, que contiene todavía una cierta cantidad de residuos insolubles de disgregación. Estas partes de sólidos se tienen que separar de la solución negra antes del procesamiento posterior. Por norma general, eso se realiza en filtros de vacío, filtros-prensa, la mayoría de las veces después de una concentración previa en espesadores (Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, tomo A20, páginas 276-278).

El residuo de disgregación se emplea preferentemente en forma de la torta de filtro obtenida mediante separación, de forma particularmente preferente en forma de una torta de filtro secada. El secado se puede realizar en un procedimiento y unidad discrecionales conocido por el experto, por ejemplo en una estufa de secado, con un secador de cinta, secador de pulverización o un secador *spinflash*. Dado el caso, el residuo de disgregación secado para la mejora de la procesabilidad posterior se puede moler o desaglomerar hasta dar un polvo fino, por ejemplo, mediante un molino de clavijas, un molino de cilindros, un molino Bauermeister u otras unidades conocidas por el experto.

Sin embargo, también puede ser ventajoso usar el residuo de disgregación en forma de una torta de filtro no secada, ya que durante la preparación de preparaciones de efecto catalítico, en particular los catalizadores SCR-DENOX, los materiales que contienen titanio recurriendo a agua se mezclan, amasan y continúan procesando con otros aditivos. Por ello, se puede evitar un secado costoso del residuo de disgregación. En una forma realización de la invención, por tanto, el residuo de disgregación se puede usar en forma de una torta de filtro o de una suspensión con un contenido de sólidos de menos del 90 % en peso, preferentemente menos del 80 % en peso.

Preferentemente, la torta de filtro además dado el caso antes de un secado se lava con ácido, de forma particularmente preferente con ácido sulfúrico diluido y/o agua para desplazar la solución que contiene sulfato de titanilo adherida. A continuación se puede añadir como agente neutralizante una base hasta que se ajuste un valor de pH de 5 a 12.

Mediante eliminación por lavado de sulfato de la torta de filtro de disgregación y posterior neutralización se puede obtener un concentrado de titanio de partícula fina neutralizado pobre en sulfato. La torta de filtro de disgregación lavada obtenida de este modo contiene sustancialmente menos sulfatos que la torta de filtro original. Para una reducción adicional del contenido de sulfato se puede efectuar también una nueva filtración después de una redispersión previa en agua.

La neutralización de la torta de filtro se puede realizar al redispersar la torta de filtro con agua, mezclándose con una base como agente neutralizante y, a continuación, filtrándose de nuevo y, dado el caso, lavándose otra vez. También es posible que la neutralización de la torta de filtro se realice sin nueva mezcla directamente o en la unidad de filtración al lavarse la torta de filtro con una solución acuosa del agente neutralizante. También es posible que se añadan mediante mezcla la torta de filtro con el fin de la neutralización agentes alcalinos sólidos o líquidos o se introduzcan mediante amasado en la torta de filtro. Como agentes neutralizantes son adecuados todos los compuestos alcalinos habituales, por ejemplo hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo sólidos o disueltos.

Como alternativa, la torta de filtro se puede lavar con agua hasta que reaccione de forma neutra o aproximadamente neutra, de tal manera que se pueda prescindir completa o parcialmente de la adición de un agente neutralizante.

Sin embargo, un cierto contenido en sulfato y una cierta acidez, en particular para el uso como catalizador de SCR-DENOX, puede ser ventajoso por ejemplo en relación con la actividad catalítica. En una forma de realización de acuerdo con la invención, el residuo de disgregación usado, en relación con el contenido de sólidos del residuo de disgregación, por tanto, presenta preferentemente un contenido de sulfato del 1,0 al 6,0 % en peso, preferentemente del 3,0 al 5,0 % en peso.

Para otras aplicaciones catalíticas puede ser ventajoso un contenido de sulfato del 3 al 15 % en peso, en particular del 4 a 12 % en peso.

El valor de pH del residuo de disgregación usado asciende preferentemente a de 1 a de forma particularmente preferente 1,5 a 3.

5 El residuo de disgregación usado que en esencia contiene mena no disgregada presenta preferentemente un contenido de TiO_2 del 10 al 90 % en peso, de forma particularmente preferente el 25 al 70 % en peso y lo más preferentemente del 40 al 60 % en peso en relación con el contenido de sólidos. La indicación del contenido de TiO_2 resulta a partir de exámenes de analítica elemental y abarca tanto óxido de titanio cristalino como partes amorfas no cristalinas.

10 TiO_2 está presente preferentemente en parte en modificación de rutilo, en particular, la intensidad del reflejo principal de rutilo en $2\theta = 27,5^\circ$ asciende al menos al 10 % de la intensidad del más intenso de todos los demás reflejos de un diagrama de rayos X en polvo, preferentemente al menos el 30 %, de forma particularmente preferente al menos el 80 %. Las fases cristalinas de rayos X se pueden determinar cualitativa y cuantitativamente mediante difracción de rayos X (véase, por ejemplo H. Krischner y B. Koppelhuber-Bitschnau, Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, 5ª edición, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1994).

El residuo de disgregación contiene preferentemente tanto titanato de magnesio (por ejemplo en forma de MgTi_2O_5 y/o $\text{Mg}_{0,75}\text{Ti}_{2,25}\text{O}_5$) o también como titanato de hierro (ilmenita FeTiO_3) o titanato de calcio (por ejemplo CaTiO_3).

20 Además, el residuo de disgregación contiene preferentemente óxidos de hierro, preferentemente en una cantidad del 0,5 al 30 % en peso, aún más preferentemente del 2 al 20 % en peso, calculado como Fe_2O_3 .

25 Además, el residuo de disgregación presenta preferentemente un contenido de aluminio (como Al_2O_3) del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 2 al 10 % en peso. Además el residuo de disgregación presenta preferentemente un contenido de silicio (como SiO_2) del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 20 % en peso.

30 El residuo no calcinado de disgregación que se usa para la preparación de la composición de acuerdo con la invención presenta preferentemente una superficie BET de 1 a $150 \text{ m}^2/\text{g}$, de forma particularmente preferente de 3 a $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y de forma particularmente preferente de 5 a $30 \text{ m}^2/\text{g}$. A este respecto, la determinación de la superficie BET se realiza según la norma DIN ISO 9277 mediante N_2 a 77 K en una muestra desgasificada a 140°C durante 1 hora y secada. La valoración se realiza mediante determinación de varios puntos (determinación de 10 puntos).

35 Un residuo de disgregación ácido preferente es por ejemplo el material descrito en el documento DE 197 25 018 B4 en el Ejemplo 3. Este material es bastante adecuado, por ejemplo para la preparación de catalizadores DENOX.

Un residuo de disgregación neutro y pobre en sal (en particular pobre en sodio) preferente es por ejemplo el material descrito en el documento DE 197 25 018 B4 en el Ejemplo 4. Este material es adecuado, por ejemplo para la preparación de catalizadores en los que no se desean compuestos de Na.

40 Para la preparación de un catalizador a partir de este residuo de disgregación, el mismo por norma general se mezcla con otro componente (II) que es catalíticamente activo, preferentemente con un compuesto de wolframio y/o compuesto de vanadio, tal como se indica más adelante con más detalle.

45 Mezcla de residuo de disgregación y dióxido de titanio (TiO_2) adicional

Antes de la mezcla con el componente (II) catalíticamente activo, el residuo de disgregación se puede mezclar con dióxido de titanio adicional que se usa, por ejemplo, convencionalmente como catalizador o soporte de catalizador. El dióxido de titanio adicional se puede usar, sin embargo, también como componente (II) catalíticamente activo.

50 En una forma de realización, por lo tanto, la invención facilita también una composición que contiene el residuo de disgregación que se ha descrito anteriormente, dióxido de titanio adicional y dado el caso al menos otro componente que es catalíticamente activo.

55 Ese dióxido de titanio que se puede usar en mezcla con el residuo de disgregación preferentemente es un óxido de titanio hidrato. Preferentemente, el dióxido de titanio adicional o el óxido de titanio hidrato están presentes en la forma anatasa. El dióxido de titanio adicional, preferentemente el óxido de titanio hidrato que se ha descrito anteriormente puede presentar no obstante también una relación determinada mediante difracción de rayos X de dióxido de titanio en forma anatasa a dióxido de titanio en la forma de rutilo de más de 90:10, de forma particularmente preferente de más de 99:1. Las fases cristalinas de rayos X se pueden determinar cualitativa y cuantitativamente mediante difracción de rayos X (véase por ejemplo, H. Krischner y B. Koppelhuber-Bitschnau, Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, 5ª edición, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1994).

65 Las partículas de este óxido de titanio hidrato se pueden obtener por ejemplo mediante hidrólisis de una solución de sulfato de titanilo que contiene ácido sulfúrico. En función del origen y la composición de la solución de sulfato de titanilo que contiene ácido sulfúrico durante la hidrólisis se obtiene una suspensión de ácido sulfúrico de óxido de

titanio hidrato que puede contener también impurezas indeseadas, en particular metales pesados. Por lo tanto, por norma general se efectúan una o varias etapas de purificación para liberar el óxido de titanio hidrato de las impurezas indeseadas.

5 Preferentemente se usan partículas de óxido de titanio hidrato que se producen mediante hidrólisis de sulfato de titanilo que se produce en el procedimiento de preparación para dióxido de titanio según el procedimiento de sulfato. Este procedimiento se describe por ejemplo en industrial inorganic Pigments, 3ª edición, ed. Gunter Buxbaum, Wiley-VCH, 2005.

10 El contenido de sulfato del óxido de titanio hidrato asciende preferentemente hasta el 2,5 % en peso en relación con TiO_2 . Así, el contenido de sulfato puede ascender a de 0,5 al 2,5, preferentemente del 1,5 al 2,5 % en peso en relación con TiO_2 , pero también ser menor del 0,5 % en peso.

15 El óxido de titanio hidrato presenta preferentemente una superficie BET desde 40 a 300 m^2/g , de forma particularmente preferente 60 a 150 m^2/g . A este respecto, la determinación de la superficie BET se realiza según la norma DIN ISO 9277 mediante N_2 a 77 K en una muestra desgasificada a 140 °C durante 1 hora y secada de las partículas de óxido de titanio hidrato. La valoración se realiza mediante determinación de varios puntos (determinación de 10 puntos).

20 De acuerdo con la invención se prefiere mezclar el residuo de disgregación con el dióxido de titanio adicional, preferentemente el óxido de titanio hidrato que se ha descrito anteriormente en una relación de peso de más del 50:50, de forma particularmente preferente de más 70:30. Contenidos mayores de óxido de titanio hidrato causan a este respecto por norma general una mayor actividad catalítica, contenidos mayores de residuo de disgregación a este respecto causan menores costes y una mejor procesabilidad.

25 Componente (II) y activación catalítica

Para la preparación de la composición de acuerdo con la invención se mezcla el residuo de disgregación en solitario o la mezcla del residuo de disgregación y el dióxido de titanio adicional que se ha descrito anteriormente, preferentemente el óxido de titanio hidrato que se ha descrito anteriormente con otro componente (II) que es catalíticamente activo. A este respecto, el residuo de disgregación en solitario o la mezcla del residuo de disgregación y el dióxido de titanio adicional que se ha descrito anteriormente actúan preferentemente como material de soporte. Pero también es posible que el dióxido de titanio adicional sirva de componente (II) catalíticamente activo, mientras que el residuo de disgregación sirve sobre todo de material de soporte.

35 El componente (II) puede aplicarse por ejemplo con el fin de un dopado, opcionalmente dopado superficial o dopado masivo o revestimiento, pudiéndose realizar la aplicación ventajosamente mediante impregnación, reacciones de precipitación, deposición en solución química, deposiciones de la fase gas tales como por ejemplo deposición química de vapor (CVD) o deposición de capa atómica (ALD).

40 El residuo de disgregación o la mezcla de residuo de disgregación y el dióxido de titanio adicional se puede adaptar mediante un gran número de métodos físicos y químicos distintos conocidos por el experto en la materia a los requisitos de la aplicación y actuar como catalizador y como soporte de catalizador. Para esto, el experto en la materia puede mezclar por ejemplo el residuo de disgregación o la mezcla de residuo de disgregación y el dióxido de titanio adicional, preferentemente el óxido de titanio hidrato que se ha descrito anteriormente, también con otros componentes tales como fibras de vidrio o coadyuvantes de plastificado, extrudirlos o aplicarlos sobre otros materiales de soporte.

50 Además, el componente (II) puede ser cualquier componente que presente un efecto catalítico, por ejemplo, en el tratamiento de materias primas fósiles, el procesamiento posterior de productos intermedios y la síntesis de productos químicos o en el campo de la depuración de gases de escape. En este sentido se mencionan como ejemplo la degradación catalítica de óxidos de nitrógeno (NO_x), la oxidación catalítica de SO_2 , la oxidación de negro de humo, la oxidación de hidrocarburos, la deshidrogenación oxidativa, reacciones de isomerización, epoxidación y aldol.

55 El componente (II) puede ser por ejemplo un metal, un óxido de metal u otro compuesto de metal. En particular, el componente (II) puede contener al menos un elemento que se selecciona del grupo compuesto por Pt, Pd, Rh, Ru, Au, Ag, Co, Cu, Ce, Ni, V, W, Mo, Sb, Bi, W, La, Y, Sc, Zr, Hf, Ta, Tb, Ce, Yb, Er y Sm.

60 Preferentemente, la composición de acuerdo con la invención contiene al menos el 0,05 % en peso, preferentemente al menos el 0,5 % en peso de un elemento que se selecciona del grupo que está compuesto por Pt, Pd, Rh, Ru, Au, Ag, Co, Cu, Ce, Ni, V, W, Mo, Sb, Bi, W, La, Y, Sc, Zr, Hf, Ta, Tb, Ce, Yb, Er y Sm.

65 Después de que se haya mezclado el residuo de disgregación o la mezcla del residuo de disgregación y dióxido de titanio adicional con un componente (II), la composición se puede calcinar a una temperatura de preferentemente 300 a 900 °C, de forma particularmente preferente de 400 a 700 °C, durante preferentemente 0,1 a 20 horas, de

forma particularmente preferente de 0,5 a 3 horas.

En una forma de realización preferente, la composición contiene compuestos de wolframio. En otra forma de realización preferente, la composición contiene compuestos de vanadio. La composición puede contener, no obstante, preferentemente también compuestos de wolframio y vanadio. En relación con el contenido de sólidos de la composición, la composición contiene de forma particularmente preferente al menos el 1,0 % en peso de wolframio calculado como WO_3 y/o al menos el 0,05 % en peso de vanadio calculado como V_2O_5 .

Preferentemente, para esto, el material de soporte que contiene el residuo de disgregación o la mezcla de residuo de disgregación y el dióxido de titanio adicional se embebe con una solución que contiene wolframio, preferentemente que contiene wolframato (por ejemplo, wolframato de amonio ($(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5 H_2O$)) por ejemplo se agita una suspensión del material de soporte en la solución de wolframato de amonio a lo largo de un cierto tiempo. En este caso se procede de tal manera que tras la calcinación posterior el contenido de WO_3 asciende a de 1,0 al 20 % en peso, preferentemente del 1,0 al 5,0 % en peso en relación con la cantidad total de material de soporte y WO_3 . Se puede controlar el ajuste del contenido del WO_3 por ejemplo mediante la concentración de la solución de wolframato y mediante espectroscopía de absorción atómica.

Después de la mezcla con la solución que contiene wolframio, el material de soporte (revestido) dado el caso se filtra, seca, preferentemente mediante secado por pulverización y a continuación se calcina. Para la calcinación se aplican temperaturas de más de 150 °C, preferentemente de 350 a 600 °C, y de forma particularmente preferente de 450 a 550 °C.

El material de soporte o catalizador que contiene wolframio obtenido así (por ejemplo, el concentrado de titanio que contiene wolframio) presenta preferentemente una superficie BET de 3 a 70 m^2/g , preferentemente de 3 a 50 m^2/g , de forma particularmente preferente de 5 a 30 m^2/g . La superficie BET se mide de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito anteriormente.

Se prefiere ajustar el contenido de WO_3 y la superficie BET de tal manera entre sí que el WO_3 esté presente en una cantidad del 0,05 a 0,20 % en peso/ m^2 en relación con el peso total de material de soporte y WO_3 .

El material de soporte que contiene wolframio dado el caso puede mezclarse con al menos (otro) óxido de metal seleccionado del grupo compuesto por vanadio, molibdeno, hierro, cromo, cobre, niobio, níquel, cobalto, antimonio, bismuto, lantano, itrio, escandio, zirconio, magnesio, hafnio, tantalio, terbio, cerio, iterbio, erbio, samario, cerio, cobalto, bario y manganeso y/o con al menos un metal seleccionado del grupo compuesto por plata, oro, rutenio, paladio, platino y rodio.

La composición de acuerdo con la invención puede contener además preferentemente un compuesto de vanadio, de forma particularmente preferente V_2O_5 y, de hecho, preferentemente en una cantidad del 0,05 al 3,0 % en peso de V_2O_5 , de forma particularmente preferente del 1,0 al 3,0 % en peso de V_2O_5 , lo más preferentemente del 1,2 al 2,0 % en peso de V_2O_5 en relación con el peso total del material de soporte, V_2O_5 y dado el caso WO_3 .

En el caso de la aplicación como catalizador DeNOx, por ejemplo, en la catálisis de NH_3 -SCR, el experto en la materia mediante variación dirigida del contenido que se debe aplicar del óxido de vanadio puede controlar fácilmente la actividad en un intervalo de temperatura dado. La elección de las cantidades que se van a aplicar se realiza mediante variación dirigida de las cantidades en series correspondientes de ensayo. Así se sabe que altas concentraciones de V_2O_5 (por ejemplo 3 % de V_2O_5) causan una alta actividad del catalizador a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo por debajo de 300 °C), sin embargo a mayores temperaturas conllevan una mayor pérdida de actividad y además una mayor y al mismo tiempo indeseada oxidación de amoníaco. Mediante reducción de la concentración de V_2O_5 (por ejemplo del 0,5 al 2 % de V_2O_5) se posibilita la idoneidad del catalizador para un intervalo de temperaturas mayor o ampliado.

El V_2O_5 se puede suministrar al embeberse la composición de acuerdo con la invención que contiene el residuo de disgregación, dado el caso dióxido de titanio y dado el caso WO_3 en una solución que contiene vanadio y a continuación calcinando (de nuevo). La solución que contiene vanadio preferentemente es una solución que contiene vanadato (por ejemplo con metavanadato de amonio), una solución que contiene oxalato de vanadio o solución que contiene sulfato de vanadio. Antes de la calcinación, el polvo que contiene vanadio dado el caso se filtra y se seca, preferentemente se seca por pulverización. Las temperaturas de calcinación preferentes se encuentran en el intervalo de 300 a 700 °C, siendo determinante el tamaño de partícula que se debe ajustar, BET, tamaño de poro del material al igual que el comportamiento de descomposición del compuesto de partida que contiene vanadio. En el caso del vanadato de metavanadato de amonio, la descomposición habitualmente ha terminado ya a 300 °C.

La composición de acuerdo con la invención presenta preferentemente un contenido de titanio del 6 al 54 % en peso.

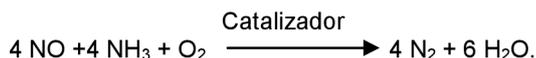
Además, la composición presenta preferentemente un valor de pH de 1 a 5, en particular de 1,5 a 3.

- 5 En una forma de realización, además la composición después de la calcinación presenta una superficie BET de 3 a 70 m²/g, preferentemente de 3 a 50 m²/g, de forma particularmente de 5 a 30 m²/g. Como se ha mencionado anteriormente, la calcinación en general se produce a una temperatura preferentemente de 300 a 900 °C, de forma particularmente de 400 a 700 °C, durante preferentemente 0,1 a 20 horas, de forma particularmente de 0,5 a 3 horas.
- 10 El contenido de sulfato de la composición preferentemente asciende a del 0,1 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 3,0 % en peso en relación con la parte de sólidos de la composición.
- 15 En una forma de realización, la composición está presente en forma de una torta de filtro o una suspensión con un contenido de sólidos de menos del 90 % en peso, preferentemente menos del 80 % en peso.
- La relación determinada mediante difracción de rayos X de dióxido de titanio en forma de rutilo a las otras fases cristalinas en la composición se expresa mediante la relación de intensidad del reflejo principal de rutilo con 2theta = 27,5° y el más intenso de todos los demás reflejos de un diafragma de rayos X en polvo. A este respecto, la intensidad del reflejo principal de rutilo con 2theta = 27,5° asciende al menos al 10 % de la intensidad del más intenso de todos los demás reflejos de un diagrama de rayos X en polvo, preferentemente al menos al 30 %, de forma particularmente preferente al menos al 80 %.
- 20 El cuerpo sólido activado catalíticamente con estabilidad dimensional
- 25 Para la preparación del cuerpo sólido con estabilidad dimensional de acuerdo con la invención a partir de la composición de acuerdo con la invención (es decir, el material de soporte catalíticamente activado), la composición se mezcla con aglutinantes orgánicos y dado el caso plastificantes y otros aditivos tales como fibras de vidrio, preferentemente en presencia de agua para preparar una pasta cerámica. En este sentido, la composición preferentemente se usa en una cantidad de 60 al 90 % en peso, en particular del 70 al 80 % en peso en relación con la mezcla obtenida de este modo.
- 30 Como aglutinante y/o agente de tixotropía se puede recurrir a filosilicatos tales como bentonita y caolín. Son ejemplos típicos de estos minerales con unidades constructivas en formas de capas (filosilicatos) serpentina Mg₃(OH)₄[Si₂O₅], caolinita Al₂(OH)₄[Si₂O₅], así como montmorillonita como mineral principal de la bentonita.
- 35 Otros aditivos que se pueden emplear en la mezcla comprenden por ejemplo fibras de vidrio para el refuerzo estructural (por ejemplo, con una parte del 5 al 15 % en peso), polímeros acrílicos como aglutinante, celulosa o derivados de celulosa como agentes de hinchamiento/plastificación, hidróxido de amonio, ácidos orgánicos tales como por ejemplo ácido láctico o ácido oxálico como mediadores de solución y/o complejantes así como aminoalcoholes tales como por ejemplo aminometilpropanol o monoetanolamina para el ajuste del pH.
- 40 En el procesamiento posterior de la mezcla obtenida de este modo a partir de la composición de acuerdo con la invención y los aglutinantes y dado el caso plastificantes y otros aditivos se puede diferenciar especialmente entre dos variantes, en concreto entre la preparación de los denominados catalizadores completos y la preparación de los catalizadores de capas, por ejemplo, los denominados catalizadores de placas.
- 45 Por catalizador completo se entiende un cuerpo sólido con estabilidad dimensional que se prepara por completo o de forma continua a partir de la mezcla que se ha descrito anteriormente de la composición en polvo de acuerdo con la invención y el aglutinante y dado el caso los plastificantes y otros aditivos. Por “estabilidad dimensional” de acuerdo con la invención en esencia se entiende “no pulverulento” y autoportante. Para esto, esta mezcla preferentemente se amasa y después se lleva a una forma determinada, preferentemente mediante extrusión o prensado. De forma particularmente preferente, la mezcla se extruye hasta un monolito cerámico que se puede describir como un cuerpo sólido en forma de panel. En este sentido, los paneles pueden adoptar formas geométricas discretas conocidas por el experto en la materia. Los paneles en general son de corte transversal cuadrado y no hexagonal, como hace presuponer el nombre. Se prefieren cuerpos sólidos con estabilidad dimensional con un contenido de material de soporte de al menos el 80 % en peso en relación con la masa total.
- 50 Después de la extrusión o el prensado, el cuerpo sólido se seca y a continuación se calcina. Los cuerpos de panel obtenidos de este modo preferentemente presentan un espesor de pared de 0,5 a 2 mm y una anchura de canal de 3 a 10 mm.
- 55 En la preparación de catalizadores de capas tales como catalizadores de placas se procede del siguiente modo: la mezcla obtenida de la composición de acuerdo con la invención preferentemente pulverulenta con dado el caso aglutinantes, plastificantes y/u otros aditivos se aplica sobre un material de soporte y a continuación se seca y se calcina. El material de soporte puede ser un cuerpo geométrico, preferentemente placas de conformado y dado el caso perforadas, por ejemplo de papel o cerámica o metal o redes de metal.
- 60 De acuerdo la invención se prefiere un catalizador completo.
- 65

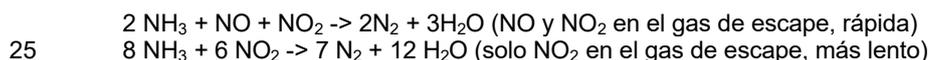
Aplicaciones en la catálisis

Las composiciones de acuerdo con invención y cuerpos de moldeo son muy adecuados como catalizadores.

- 5 El residuo de disgregación o los productos de acuerdo con la invención derivados de esto son bastante adecuados para el uso en procedimientos para la desnitrificación de gas de humo (*DeNO_x*), como catalizador de desnitrificado para una reducción catalítica eficaz de óxidos de nitrógeno (*NO_x*) en gases de escape con compuestos que contienen nitrógeno, preferentemente amoníaco o compuestos de partida que contienen nitrógeno que se transforman durante o justo antes de la reacción con *NO_x* hasta dar amoníaco, en este caso de forma particularmente preferente urea. Sobre todo el uso del residuo de disgregación en lugar de o en combinación con dióxido de titanio en la reducción catalítica selectiva (SCR) de óxido de nitrógeno mediante amoníaco de acuerdo con



- 15 en ese caso es de interés. Los campos de uso en el ámbito estacionario son por ejemplo centrales eléctricas, centrales carboeléctricas, centrales eléctricas de gas, plantas incineradoras de basuras, instalaciones para la producción o procesamiento de ácido nítrico, acerías así como en el campo móvil automóviles, turismos, camiones, barcos.
- 20 La invención facilita en particular el uso de un cuerpo sólido con estabilidad dimensional de acuerdo con la invención como catalizador para reducir óxidos de nitrógeno, en particular para la reducción catalítica selectiva (SCR) y en concreto también para la SCR rápida (fast SCR), en la que se producen las siguientes reacciones:



En particular se prefiere el uso del catalizador de acuerdo con la invención en un automóvil, de forma particularmente preferente en combinación con un catalizador de oxidación, preferentemente pospuesto.

- 30 El cuerpo sólido con estabilidad de acuerdo con la invención se puede usar también para la oxidación catalítica de *SO₂*.

Además, para la composición de acuerdo con la invención y los productos derivados de la misma resultan campos de aplicación en el *procesamiento de crudo*, como soporte de catalizador para la hidrodesulfuración se puede usar residuo de disgregación o una mezcla de residuo de disgregación con dióxido de titanio adicional, por ejemplo un *TiO₂* usado convencionalmente como soporte. Antes de la mezcla con el componente (II) catalíticamente activo, el residuo de disgregación se puede mezclar con el dióxido de titanio adicional que está presente sobre todo en forma de anatasa, es decir, que presenta una relación de anatasa-rutilo determinada mediante difracción de rayos X de más de 90:10, de forma particularmente preferida más de 99:1 y que además presenta preferentemente una superficie BET de 40 a 350 m²/g. El componente (II) catalíticamente activo se selecciona preferentemente de un compuesto de molibdeno, hierro, níquel o cobalto o de una combinación o compuesto común. Preferentemente se emplean *CoMo/TiO₂*, *NiMo/TiO₂* o *FeMo/TiO₂* como sistemas oxídicos catalíticamente activos, por ejemplo, con una composición del 5 a 15 % en peso de Mo y del 0,1 al 0,8 % en peso de Fe en todo el sistema *FeMo/TiO₂*.

- 45 Además, el residuo de disgregación o los productos de acuerdo con la invención derivados del mismo a causa de su finura y su elevado contenido en *TiO₂* son muy adecuados para el uso como *catalizador de oxidación*, preferentemente como catalizador para la oxidación parcial de hidrocarburos y para la síntesis oxidativa de compuestos orgánicos, de forma particularmente preferente como catalizador para la síntesis de ácidos orgánicos, aldehídos y anhídridos de ácido tales como por ejemplo anhídrido de ácido ftálico o anhídrido de ácido maleico. En el caso de la aplicación como catalizador de oxidación, por ejemplo, en la oxidación selectiva, el experto en la materia mediante variación específica del contenido que se debe aplicar de óxido de vanadio puede controlar fácilmente la actividad y selectividad en un intervalo dado de temperatura. La selección de las cantidades que se van a aplicar se realiza mediante variación específica de las cantidades en series correspondientes de ensayo tal como se desvela por ejemplo para un sistema que contiene vanadio y titanio en (G. C. Bond *et al.*, Journal of Catalysis 57 (1979) 476-493).

En este sentido, el experto en la materia mediante variación específica del contenido que se debe aplicar del óxido de vanadio puede controlar fácilmente no solo la actividad y selectividad en un intervalo dado de temperatura, sino también optimizarlas mediante ajuste planeado del contenido en óxido de vanadio y contenido de promotores en series de ensayo. Por ejemplo en la síntesis de anhídrido de ácido ftálico a partir de orto-xileno se debe optimizar el contenido de óxido de vanadio y contenido de promotores (por ejemplo compuestos de cesio, fósforo o antimonio) en series de ensayo y, a este respecto, el intervalo óptimo de la composición de catalizador se selecciona de tal manera que se evita tanto una suboxidación incompleta que conlleva una pérdida de rendimiento y reacción incompleta del orto-xileno al igual que una sobreoxidación. A modo de ejemplo, un catalizador a base del residuo de

disgregación de acuerdo con la invención puede presentar la siguiente composición: V_2O_5 del 0 al 30, preferentemente del 5 al 15 % en peso, Sb_2O_3 del 0 al 5, preferentemente del 0,5 al 3 % en peso, Cs del 0 al 5, preferentemente del 0,5 al 2 % en peso, P del 0 al 5, preferentemente del 0,5 al 3 % en peso, partes restantes residuo de disgregación y dado el caso otros constituyentes.

El residuo de disgregación o los productos de acuerdo con la invención derivados del mismo son muy adecuados a causa de su finura, su elevado contenido de TiO_2 y su contenido ajustable de forma variable de sulfato como *catalizador para reacciones de isomerización*, en particular para la formación de isobutano a partir de butano, canfeno a partir de α -pineno. Hasta ahora, para estas reacciones se ha desvelado sobre todo el uso de óxidos de metal binarios tales como por ejemplo TiO_2 , Fe_2O_3 o ZrO_2 (Zeitschrift für Physikalische Chemie 130 (1982) 205-209).

Además, el residuo de disgregación o los productos de acuerdo con la invención derivados del mismo representan catalizadores adecuados al igual que soportes de catalizador para una serie de procesos importantes tales como por ejemplo *reacciones de epoxidación* (preparación económica y que cuida los recursos de óxido de propano), *reacciones de aldol* (reacción de acetaldehído hasta dar crotonaldehído), *deshidrogenaciones oxidativas* (ODH, reacción de propano con oxígeno hasta dar propeno y agua usando un concentrado de titanio que contiene vanadio o los productos de acuerdo con la invención), *reacciones de amidación*, *reacción de Fischer-Tropsch catalizada de forma heterogénea*, *licuefacción de carbono* (CTL coal-to-liquids, GTC gas to coal, GTL gas to liquid), *reacciones de hidrogenación* o, por ejemplo, también la síntesis de metanal usando un concentrado de titanio que contiene cobre o los productos de acuerdo con la invención.

Para el residuo de disgregación y los productos derivados del mismo resultan desde puntos de vista catalíticos de medio ambiente además campo de aplicación en el tratamiento posterior de gases de escape. El residuo de disgregación y los productos de acuerdo con la invención derivados del mismo son adecuados a causa de su composición de acuerdo con la invención, su alto contenido de TiO_2 , su finura, la reducida cantidad de sales solubles muy bien para la oxidación de hollín en aplicaciones automovilísticas (*soot oxidation*) al ponerse a disposición un material termorresistente catalíticamente activo para el revestimiento de filtros de partículas. Para esto, preferentemente el material de soporte, es decir, o bien el residuo de disgregación en solitario o la mezcla de residuo de disgregación y TiO_2 adicional, se mezcla con un compuesto de wolframio y/o compuesto de vanadio. Así mismo, un catalizador que contiene V_2O_5 de acuerdo con la invención es adecuado para la descomposición y la retirada de hidrocarburos halogenados tales como por ejemplo hidrocarburos clorados, dioxinas, furanos, en particular dibenzodioxinas policloradas o dibenzofuranos de gases de escape, tal como se producen por ejemplo en plantas incineradoras de basuras.

Además, el residuo de disgregación o los productos de acuerdo con la invención derivados del mismo a causa de su composición de acuerdo con la invención, su elevado contenido en TiO_2 , su finura, la reducida cantidad de sales solubles son adecuados también para la aplicación en *procedimientos de combustión catalíticos*, así por ejemplo como portador de oxígeno eficaz y, por tanto, proporciona una contribución importante a procesos de combustión respetuosos con el medio ambiente mejorados de combustibles fósiles (*chemical-looping combustion*).

Además, el residuo de disgregación o los productos de acuerdo con la invención derivados del mismo a causa de su contenido ajustable de forma variable de sulfato son particularmente adecuados para aplicaciones catalíticas que se basan en la presencia o la acción de centros ácidos sobre la superficie, ya que los iones sulfato sobre la superficie del residuo de disgregación de acuerdo con la invención configuran centros ácidos o favorecen la configuración de tales funcionalidades superficiales ácidas. El residuo de disgregación es por tanto preferentemente adecuado para la catálisis ácida, de forma particularmente preferente para isomerizaciones. R. Ohnishi *et al.* (Zeitschrift für Physikalische Chemie 130 (1982) 205-209) por el contrario solo desvela la acción de $(NH_4)_2SO_4$ sobre TiO_2 , Fe_2O_3 .

La invención se va a explicar con más detalle mediante los siguientes ejemplos, no quedando limitada la invención en absoluto a estos ejemplos específicos.

Ejemplo 1

Para la valoración de la actividad catalítica se consideran distintas muestras TK, TK-V y TK-VW con un residuo de disgregación de acuerdo con la invención (denominado en lo sucesivo concentrado de titanio o TK) así como muestras comparativas con distintos dióxidos de titanio convencionales (Ti-V-W 1, Ti-V-W 2, Ti-V 3, Ti-V4) como polvo de catalizador. Para esto se determinó la actividad catalítica en la degradación de NO por una reacción de SCR de amoníaco en un reactor de lecho fijo. Para facilitar la muestra TK de un concentrado de titanio se neutralizó un residuo de disgregación insoluble producido en la preparación de dióxido de titanio de acuerdo con el procedimiento de sulfato con disgregación con ácido sulfúrico de materias primas que contenían titanio con solución de hidróxido sódico a un valor de pH de 7 a 8, después se filtró y se secó en forma de una torta de filtro en una estufa de secado de laboratorio a 120 °C.

Para la preparación de las muestras que contenían vanadio o wolframio (TK-V, TK-W y TK-V-W), las mismas se impregnaron con metavanadato de vanadio (correspondiente a un contenido de V_2O_5 del 1,5 % en peso en relación con el peso total de la muestra) o parawolframato de amonio (correspondiente a un contenido de WO_3 del 10 % en

peso en relación con el peso total de la muestra) en solución acuosa a temperatura ambiente, se secó en la estufa de secado durante 14 horas a 150 °C y a continuación se calcinó durante 1 h a una temperatura de 400 °C. Antes del empleo en mediciones catalíticas, las muestras se traspasaron mediante prensado, posterior triturado y tamizado a una fracción de grano con diámetros de partícula entre 255 y 350 µm (fracción de tamizado).

Para cuantificar la carga del catalizador se usó la velocidad espacial (GHSV, *gas hourly space velocity*). La misma está definida como el cociente del flujo volumétrico total del gas de educto y volumen de catalizador: $GHSV = V_{Gas}/(m_{cat}/\rho_{cat})$. En este caso se condujo un flujo volumétrico total de 183,4 ml/min sobre 75 mg del catalizador, de lo cual resultó una velocidad espacial GHSV de 100.000 h⁻¹. En todos los casos, la mezcla de gases de educto contenía 1000 ppm de NO, 1000 ppm de NH₃ y el 2 % de O₂ en helio. El análisis de la mezcla de gases de producto se realizó mediante una combinación de aparatos de medición fotométricos (BINOS) para la detección de NO, NO₂ así como NH₃.

Para el concentrado de titanio de acuerdo con la invención se pudo encontrar sorprendentemente la idoneidad básicamente ventajosa como catalizador DeNOx, tal como se representa con más detalle en la Tabla 1 y en las Figuras 1 a 4. A pesar de una parte significativamente reducida de óxido de titanio en la masa de catalizador en comparación con óxido de titanio puro, esto no condujo a una reducción proporcional o sobreproporcional de la actividad catalítica. Los catalizadores a base de concentrado de titanio mostraron en distintas composiciones una buena actividad y efecto catalítico y, por tanto, representaron un material con capacidad competitivo.

Tabla 1: reacción de NO (%)

Temperatura (°C)	TK	TK-V	TK-V-W	Ti-V-W 1	Ti-V-W2 2	Ti-V 3	Ti-V 4
150	18,7	0,14	1,5	2,3	2,7	2,4	0,5
200	20,2	1,79	4,1	9	7,1	4,4	0,7
250	20,7	14,4	12,1	30	36	13,9	3,1
300	24,7	47,3	49,1	53,8	54,4	29,2	9,1
350	40,7	73,6	93,3	83,1	78,5	53,3	26,5
400	40,3	80	99,2	93,2	88,7	79,6	56
450	66,9	50	90,7	94,6	87,8	89	66,6
500	62,1	1,75	60,0	88,3	76	86,9	64,1
550	43,7	-27,7	17,3	72,4	51,6	70,5	54,6
600	25,4	-48,4	-21,3	42,6	26	31,7	27,1
650	6	-54,1	-39,9	6,5	4	5,9	1,7
700	6,2	-56,9	-47,9	-20,3	-10,9	-26,2	-17,4
750	9	-56,9	-61,7	-41,4	-15,4	-44,5	-22

TK = concentrado de titanio (o residuo de disgregación)

Ti = dióxido de titanio

W = 10 % en peso de WO₃ en relación con el peso total de la muestra

V = 1,5 % en peso de V₂O₅ en relación con el peso total de la muestra

Ti-V-W 1 = muestra de laboratorio: componente de dióxido de titanio: anatasa con una superficie BET de 350 m²/g

Ti-V-W 2 = material disponible en el mercado, crenox A-DW-1

Ti-V 3 = componente de dióxido de titanio: anatasa con una superficie BET de 90 m²/g

Ti-V 4 = componente de dióxido de titanio: anatasa con una superficie BET de 350 m²/g

En la Figura 2 (o en las columnas 1 a 4 de la anterior tabla) está indicada la actividad catalítica como función de la temperatura. Se mostró que:

- El residuo de disgregación (TK) lavado sin sal puro alcanza un grado de eficacia catalítico de más de 60 % (en el intervalo de temperaturas de 450 a 500 °C). Aparte es notable que incluso a temperaturas por encima de 700 °C no aparece ningún tipo de formación indeseada de NO.
- El residuo de disgregación lavado sin agua puro con adición del 1,5 % en peso de V₂O₅ (TK-V) alcanza un grado de eficacia catalítico de más de 70 % (en el intervalo de temperaturas de 350 a 400 °C).
- El residuo de disgregación lavado sin sal puro con adición del 1,5 % en peso de V₂O₅ así como el 10 % en peso de WO₃ (TK-V-W) alcanza un grado de eficacia catalítico de más del 90 % (en el intervalo de temperaturas de 350 a 450 °C).

En la Figura 3 (o en las columnas 3, 7 y 8 de la anterior tabla) está indicada la actividad catalítica como función de la temperatura para un residuo de disgregación de acuerdo con la invención con adición del 1,5 % en peso de V₂O₅ (TK-V, columna 3) en comparación con dos variantes de dióxido de titanio con adición del 1,5 % en peso de V₂O₅ como referencia (Ti-V3, columna 7 y Ti-V-4, columna 8). El Ti-V-3 presenta una superficie específica de aproximadamente 90 m²/g; Ti-V-4 presenta una superficie específica de aproximadamente 350 m²/g.

Se mostró que el residuo de disgregación lavado sin sal puro con adición del 1,5 % en peso de V₂O₅ a lo largo de todo el intervalo de temperaturas presenta una actividad aceptable y en el intervalo de temperaturas bajo alcanza

incluso un mejor grado de eficacia catalítico que los materiales de referencia.

En la Figura 4 (o en las columnas 4 a 6 de la anterior tabla) está indicada la actividad catalítica como función de la temperatura para un residuo de disgregación de acuerdo con la invención con adición del 1,5 % en peso de V_2O_5 así como el 10 % en peso de WO_3 (TK-V-W, columna 4) en comparación con dos variantes de dióxido de titanio con adición del 1,5 % en peso de V_2O_5 así como el 10 % en peso de WO_3 como referencia (Ti-V-W1, columna 5 y Ti-V-W2, columna 6). El Ti-V-W1 (producto de laboratorio) y Ti-V-W2 (producto preparado a gran escala) presentan una superficie específica de 350 o aproximadamente $90 \text{ m}^2/\text{g}$.

Se mostró que el residuo de disgregación lavado sin sal puro con adición del 1,5 % en peso de V_2O_5 así como el 10 % en peso de WO_3 alcanza hasta una temperatura de aproximadamente $500 \text{ }^\circ\text{C}$ un grado de eficacia muy alto y comparable con los materiales de referencia y en parte incluso un mejor grado de eficacia.

Ejemplo 2

Se examinó la actividad catalítica para un residuo de disgregación de acuerdo con la invención con adición del 1,5 % de V_2O_5 así como el 10 % de WO_3 , habiéndose pretratado el residuo de disgregación antes de la adición del compuesto de V y de W de diferente manera.

Los residuos de disgregación lavados se prepararon del siguiente modo después de la filtración (filtro-prensa de membrana). En cada caso, el material de partida era el desecho de filtro-prensa (desecho de MFP) con un contenido de sólidos del 75,4 % (secado por IR), pH 1,6 (suspensión al 10 %). Después se trataron los residuos de disgregación tal como se describe en las variantes A F.

A secado (con contenido de ácido);

Se secaron 150 g de desecho de MFP a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ en la estufa de secado con aire circulante. Después se realizó una trituration en el mortero. Se retiraron mediante tamizado constituyentes $<100 \text{ }\mu\text{m}$.

Rendimiento: 119 g

B neutralización con solución de hidróxido sódico + secado (con contenido de sal)

Se mezclaron 150 g de desecho de MFP con aproximadamente 500 ml de agua VE en un agitador magnético (pH 1,3). Después, la suspensión resultante se ajustó con 12,0 g de solución concentrada de hidróxido sódico a un valor de pH de 7 y se secó en la estufa de secado con aire circulante a $130 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se produjo una trituration en el mortero. Se retiraron mediante tamizado los constituyentes $<100 \text{ }\mu\text{m}$.

Rendimiento: 123 g

C neutralización con solución de hidróxido sódico + filtración + secado (pobre en sal)

Se mezclaron 150 g de desecho de MFP con aproximadamente 500 ml de agua VE en un agitador magnético (pH 1,3). Después, la suspensión se ajustó con 11,9 g de solución concentrada de hidróxido sódico a un valor de pH de 7 y se filtró a través de un filtro de banda negra doble. La torta de filtro resultante se secó en la estufa de secado con aire circulante a $130 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se produjo una trituration en el mortero. Se retiraron mediante tamizado los constituyentes $<100 \text{ }\mu\text{m}$.

Rendimiento: 112 g

D neutralización con solución de hidróxido sódico + filtración + lavado + secado (exento de sal)

Se mezclaron 150 g de desecho de MFP con aproximadamente 500 ml de agua VE en un agitador magnético (pH 1,3). Después, la suspensión se ajustó con 12,3 g de solución concentrada de hidróxido sódico a un valor de pH de 7 y se filtró a través de un filtro de banda negra doble. Después se lavó con 2 l de agua VE. La torta de filtro resultante se secó en la estufa de secado con aire circulante a $130 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se produjo una trituration en el mortero. Se retiraron mediante cribado los constituyentes $<100 \text{ }\mu\text{m}$.

Rendimiento: 110 g

E neutralización con solución de hidróxido sódico + secado por pulverización (con contenido de sal)

El desecho de MFP se ajustó con solución de hidróxido sódico a un valor de pH de 8 y se secó por pulverización.

F neutralización con solución de hidróxido sódico + filtración + secado por pulverización (pobre en sal)

El desecho de MFP se ajustó con hidróxido sódico a un valor de pH de 8, se filtró, se mezcló de nuevo con agua y se secó por pulverización.

5 La adición de vanadio y wolframio, la preparación de las muestras de medición así como la medición de las reacciones de NO se realizaron del mismo modo como se ha descrito en el Ejemplo 1.

10 La Figura 5 muestra las actividades catalíticas (reacciones de NO) de las composiciones de acuerdo con la invención de los Ejemplos 2A a 2F con el 1,5 % en peso de V_2O_5 y el 10 % en peso de WO_3 en comparación con un catalizador de $V_2O_5-WO_3$ soportado de forma convencional sobre un soporte de anatasa- TiO_2 (Ti-V-W) en el intervalo de temperaturas de 150 °C a 750 °C.

15 Se mostró que la eliminación por lavado de sales (en forma de sulfato sódico) es particularmente eficaz para la eficacia catalítica.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene

- 5 I. el residuo de disgregación insoluble que se produce en la obtención de dióxido de titanio según el procedimiento de sulfato con disgregación de la sustancia de partida que contiene titanio con ácido sulfúrico y
II. al menos otro componente que es catalíticamente activo,

10 caracterizada por que la composición contiene uno o varios compuestos de wolframio y/o vanadio como componente (II), conteniendo la composición al menos el 1,0 % en peso en wolframio, calculado como WO_3 y/o al menos el 0,05 % en peso de vanadio, calculado como V_2O_5 , en relación con el contenido de sólidos de la composición.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que

- 15 (i) el residuo de disgregación se ha neutralizado en parte,
(ii) opcionalmente se han eliminado por lavado en parte las impurezas del residuo de disgregación, en particular las sales neutras y
(iii) opcionalmente se ha calcinado la composición.

20 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el contenido de sulfato del residuo de disgregación asciende a del 1,0 al 6,0 % en peso, en particular del 3,0 al 5,0 % en peso en relación con el contenido de sólidos del residuo de disgregación.

25 4. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el valor de pH de la composición está ajustado a de 1 a 5, en particular de 1,5 a 3.

30 5. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que está presente en forma de una torta de filtro o una suspensión con un contenido de sólidos de menos del 90 % en peso, preferentemente menos del 80 % en peso.

6. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes que presenta un contenido de Ti del 6 al 54 % en peso.

35 7. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, que después de la calcinación presenta una superficie BET de 3 a 70 m^2/g , preferentemente de 3 a 50 m^2/g , de forma particularmente preferente de 5 a 30 m^2/g .

40 8. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que presenta un contenido de sulfato del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 al 3,0 % en peso en relación con la parte de sólidos de la composición.

45 9. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la intensidad determinada mediante difracción de rayos X en polvo del reflejo principal de rutilo con $2\theta = 27,5^\circ$ asciende al menos al 10 % de la intensidad del más intenso de todos los demás reflejos de un diagrama de rayos X en polvo, preferentemente al menos al 30 %, de forma particularmente preferente al menos al 80 %.

50 10. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición, aparte del dióxido de titanio contenido en el residuo de disgregación, contiene dióxido de titanio adicional en la forma de anatasa, siendo la proporción en peso de residuo de disgregación a dióxido de titanio adicional mayor de 50:50, preferentemente mayor de 70:30.

55 11. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición contiene al menos otro óxido de metal seleccionado del grupo compuesto por molibdeno, hierro y manganeso.

12. Procedimiento para la preparación de la composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- 60 (a) disgregación de una sustancia de partida que contiene titanio con ácido sulfúrico para obtener una solución de disgregación que contiene sólidos;
(b) separación de los sólidos contenidos en la solución de disgregación para obtener un residuo de disgregación y una solución de disgregación en esencia libre de sólidos;
(c) opcionalmente neutralización y/o eliminación por lavado parcial de las impurezas, en particular de las sales neutras;
65 (d) mezcla del residuo de disgregación con al menos otro componente que es catalíticamente activo y
(e) opcionalmente calcinación de la mezcla obtenida.

13. Uso de una composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 como catalizador o para la preparación de un catalizador.

5 14. Catalizador o materia prima de catalizador que contiene una composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11.

15. Cuerpo sólido catalíticamente activo con estabilidad dimensional obtenible mediante

10 (i) mezcla de la composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 con aglutinantes, dado el caso plastificantes y otros aditivos, conformación de la composición obtenida de este modo, preferentemente mediante extrusión, y posterior calcinación o

(ii) aplicación de la composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 dado el caso junto con aglutinantes, plastificantes y/u otros aditivos sobre un material de soporte y posterior calcinación.

Figura 1
Impulso

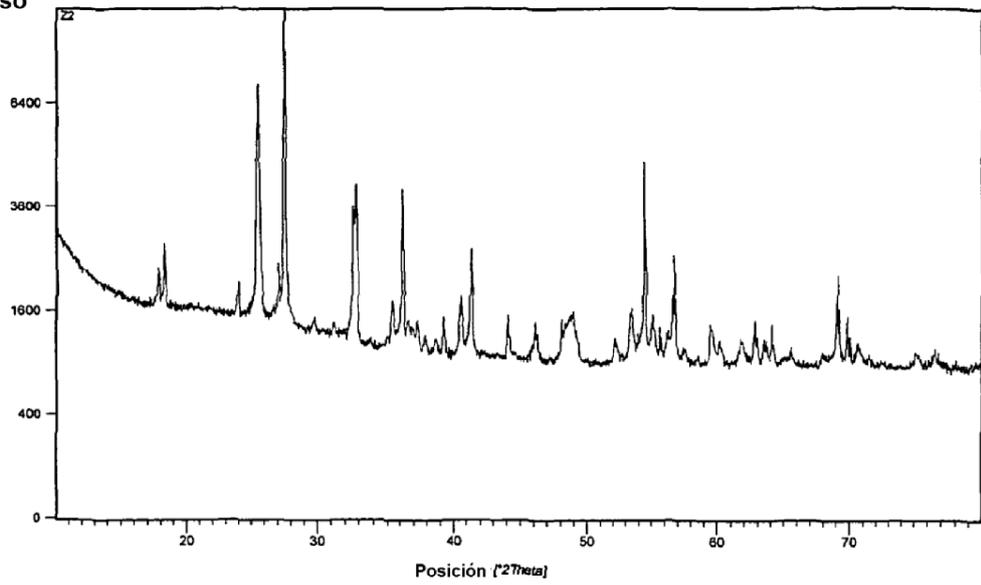


Figura 2

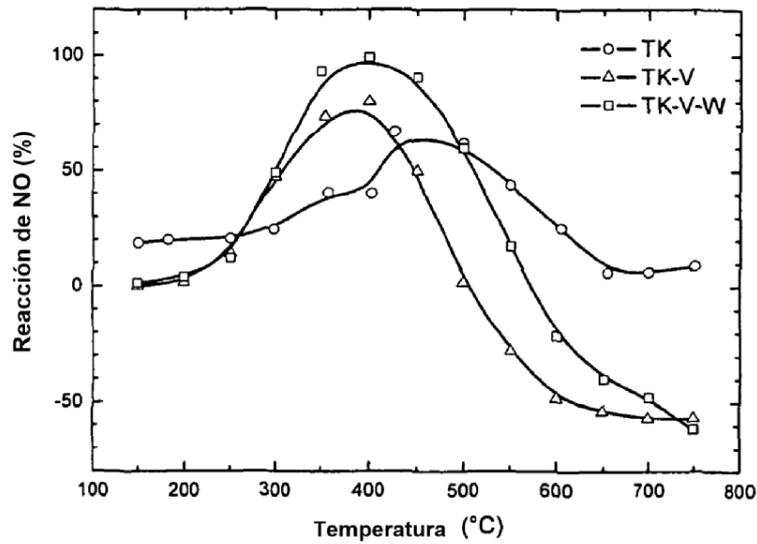


Figura 3

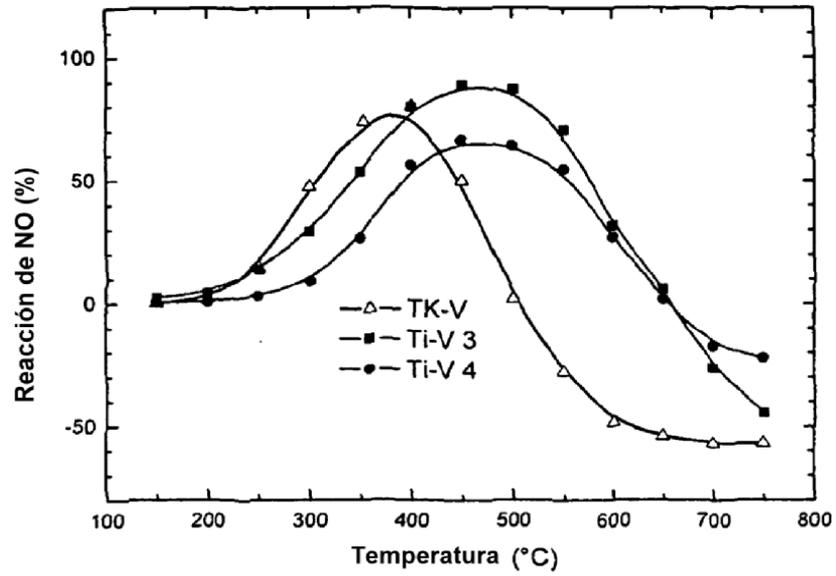


Figura 4

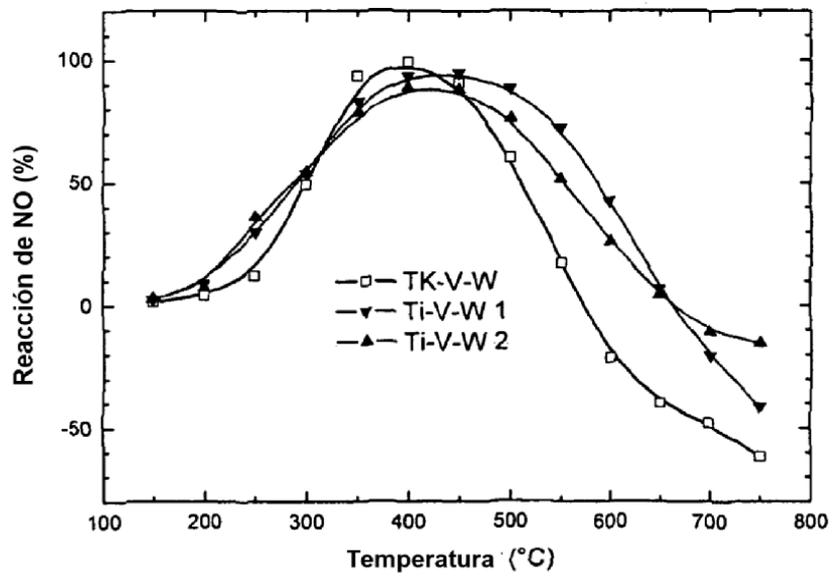


Figura 5

