

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 249**

51 Int. Cl.:

B01J 21/00 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/12 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
C23C 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2014 PCT/PL2014/050035**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14196883**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2014 E 14745245 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 2986374**

54 Título: **Método de fabricación de un catalizador monolítico para la retirada simultánea de NOx y partículas de carbono, especialmente de gases de salida de centrales eléctricas a carbón**

30 Prioridad:

05.06.2013 PL 40414613

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

09.09.2019

73 Titular/es:

**UNIWERSYTET JAGIELLONSKI (100.0%)
ul. Golebia 24
31-007 Krakow, PL**

72 Inventor/es:

**NAJBAR, MIECZYSLAWA;
DUTKIEWICZ, JAROSLAW;
WILKOSZ, TOMASZ;
BIELANSKA, ELZBIETA;
WESELUCHA-BIRCZYNSKA, ALEKSANDRA;
CAMRA, JOZEF;
DANKO, JANUSZ y
BARTYZEL, JAKUB**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 724 249 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

Método de fabricación de un catalizador monolítico para la retirada simultánea de NO_x y partículas de carbono, especialmente de gases de salida de centrales eléctricas a carbón

5 El objeto de la invención es un método de fabricación de un catalizador monolítico para la retirada simultánea de NO_x y partículas de carbono, especialmente de gases de salida de centrales eléctricas a carbón, basado en acero resistente a ácidos. La tecnología denominada DeNO_x se usa comúnmente para la retirada de óxido nítrico de
10 fuentes de emisión estacionarias tales como centrales eléctricas, centrales de cogeneración, plantas de incineración de residuos o fábricas de ácido nítrico. La base de esta tecnología es la reducción de óxido nítrico con amoníaco sobre catalizadores basados en pentóxido de divanadio dispuestos en la forma anatasa de TiO₂. Los catalizadores actualmente usados en esta tecnología normalmente contienen también, aparte de pentóxido de divanadio (en cantidad inferior a 1 %), cantidades significativas de trióxido de tungsteno (aproximadamente 10 %) o trióxido de molibdeno (aproximadamente 6 %) (Appl. Catal. 222 (2001) 221-236, P. Forzatti). Los trióxidos aumentan la
15 actividad y estabilidad térmica de los catalizadores y disminuyen la oxidación de SO₂ a SO₃, conduciendo a la formación de depósitos de sulfato de amonio. Aparte de esto, el MoO₃ previene la desactivación de catalizadores por compuestos de arsénico, si están presentes en gases de escape (Chemiker Zeitung 2 (1991) 33, E. Hums).

20 Publicaciones recientes de solicitudes de patente referentes a los catalizadores basados en pentóxido de divanadio señalan la posibilidad de una modificación favorable del método de síntesis o la modificación de la cantidad y calidad de promotores (por ejemplo, la publicación WO 2013002492 (A1)). La solicitud US 2011250114 (A1) también revela el uso simultáneo de trióxido de molibdeno y trióxido de tungsteno, así como los componentes que disminuyen la volatilidad del trióxido de molibdeno.

25 Se puede bloquear la superficie de los catalizadores de óxido V-W sobre monolitos cerámicos en la tecnología DeNO_x tanto por el sulfato de amonio que está siendo creado como por pequeñas partículas de hollín que pasan a través de filtros electrostáticos. Además, el amoníaco es un reductor bastante caro, que requiere dispositivos dispensadores caros y que también contamina el aire, teniendo así un impacto negativo sobre el aparato respiratorio humano.
30

Es posible disponer el catalizador sobre la superficie y/o en los poros de canales de monolitos cerámicos. Según la descripción de la patente polaca PL 199013 B1, se dispuso sobre la superficie de canales de monolitos metálicos. Sin embargo, los soportes cerámicos son bastante frágiles, y sus paredes son bastante gruesas.

35 Por tanto, una solución ideal sería un catalizador monolítico duradero basado en lámina metálica.

Por otra parte, el óxido nítrico formado a partir de oxígeno y nitrógeno en un proceso altamente endotérmico contiene una alta energía interna. Así, se debe descomponer fácilmente en oxígeno y nitrógeno usando un catalizador apropiado. La estructura electrónica de esta molécula de óxido muestra que sus orbitales desocupados
40 más bajos son los orbitales antienlazantes JI. Por tanto, cuanto más rico en electrones (más reducido) sea el catión de óxido superficial que adsorbe la partícula de NO, más fácil es la disociación de la partícula de NO adsorbida sobre el catión de óxido superficial (Catal. Today 73 (2002) 249-254, M. Najbar et al.). Puesto que entre 2 y 7 % de oxígeno está presente en gases de salida de fuentes de emisión estacionarias, el mantenimiento de un alto estado de reducción de la superficie del catalizador de óxido solo se puede lograr si la temperatura de operación del catalizador es suficientemente alta para mantener la presión de oxígeno en la fase de gas más baja que la presión en equilibrio del oxígeno sobre el óxido, o de otro modo se necesita usar un reductor adicional.
45

La descomposición directa de NO en gases de salida pulverulentos que contienen partículas de carbono podría tener lugar sin la necesidad de introducir el reductor adicional a temperaturas a las que son capaces de la reducción de la superficie de óxido. Es altamente probable que la reducción tenga lugar con la ayuda de un óxido de carbono, formado en la reducción previa de NO sobre las partículas de carbono y/o como resultado de la reacción de partículas con formas atómicas de oxígeno que se forman sobre la superficie del óxido (J. Phys. Chem. B 103 (1999) 3434 T. Kyotani & A. Tomita). Así, se puede esperar una descomposición óptima de NO dentro del intervalo de temperaturas en las que ocurren simultáneamente la disociación de O₂ sobre el óxido y la descomposición de NO sobre las partículas de carbono activadas por el oxígeno disociado sobre el óxido.
50
55

En los documentos de patente US 20060073964 (A1) y US 20070025901 se describieron metales nobles sobre soportes de oxígeno como los catalizadores para la descomposición directa de óxido nítrico sin un reductor adicional en la atmósfera que contiene oxígeno.
60

Por otra parte, en los documentos de patente EP 0526099A1 y EP 0679427A1 se describieron plata u óxido de plata sobre soportes de oxígeno como catalizadores para la descomposición directa de óxido nítrico sin el reductor adicional en la atmósfera que contiene oxígeno, y en el documento de patente KR 101011830 (B1) dichos catalizadores fueron óxidos metálicos que contenían metales de transición en la estructura de hidrotalcita.
65

Se propusieron catalizadores de óxidos mixtos con estructura de espinela para la descomposición directa de NO en

presencia de factores reductores (documentos de patente JP 7284663, JP 10180105).

Se observó la descomposición directa de NO a temperaturas inferiores a las temperaturas de disociación del oxígeno sobre catalizadores de óxidos mixtos V-W (documentos de patente PL199013B1 / PP 2006-344611).

Se describió el ensayo de la descomposición directa de NO sobre hollín usando oxígeno activado sobre $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ en varias publicaciones (Applied Catalysis B: Environmental 80 (2008) 248 - 259 D. Reichert et al., Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 803 - 812 D. Reichert et al.).

También se examinó la descomposición de NO sin la presencia de oxígeno sobre hierro metálico (Chemical Engineering Science, 53 (1998) 1481 - 1489, A. N. Hayhurst et al. y Fuel 89 (2010) 3505 - 3509, B. Gradon et al.)

Desafortunadamente, ninguno de los catalizadores anteriormente mencionados se ha usado a escala industrial.

El objetivo de la invención era el desarrollo de un método de fabricación de un catalizador monolítico, que contuviera la fase de óxido sobre una estructura monolítica de acero, caracterizado en su estado reducido por alta actividad en la descomposición directa de NO y alta selectividad y estable hacia nitrógeno en presencia de las partículas de carbono contenidas en los gases de salida. El método se define en las reivindicaciones adjuntas.

El catalizador monolítico para la retirada simultánea de NO_x y partículas de carbono, especialmente de gases de salida de centrales eléctricas a carbón, que se va a preparar según la invención contiene un monolito de acero resistente a ácidos, formado por bandas alternativamente dispuestas en capas de lámina sinusoidalmente corrugada y lisa. Las bandas alternativamente dispuestas en capas se pliegan preferentemente usando 'un método de doble S' y forman cubos cilíndricos monolíticos en una carcasa de cilindro y/o se pueden disponer en una carcasa cuboidal, que forma cubos cuboidales monolíticos.

Preferentemente se debe usar acero con la siguiente composición: 2,0 % de Mn, 0,8 % de Si, 0,045 % de P, 0,03 % de S, 0,3 % de Cu, 19,0 % de Cr, 10,0 % de Ni y finalmente 0,8 % de Ti. La opción más preferida es acero austenítico 1H18N9T/1.4541.

La capa de oxígeno del catalizador se localiza sobre la superficie de los canales del monolito, que contiene las fases con estructura de espinela (NiFe_2O_4 y FeCr_2O_4); estas fases forman microcristalitos, que además contienen Mn. El área superficial específica de la fase de óxido del catalizador debe estar preferentemente entre 1 y 5 m²/g y debe tener entre 0,1 y 0,4 μm de espesor.

El método de fabricación del catalizador monolítico para la retirada simultánea de NO_x y partículas de carbono de gases de salida de centrales eléctricas a carbón según la solución consiste en formar un monolito por las bandas dispuestas en capas alternas de lámina sinusoidalmente corrugada y lisa. Las bandas alternativamente dispuestas en capas se pliegan usando 'un método de doble S' y se disponen en una carcasa cilíndrica, formando así cubos cilíndricos monolíticos, o se pueden disponer en una carcasa cuboidal, formando cubos cuboidales monolíticos. Preferentemente se debe usar acero con la siguiente composición: 2,0 % de Mn, 0,8 % de Si, 0,045 % de P, 0,03 % de S, 0,3 % de Cu, 19,0 % de Cr, 10,0 % de Ni y finalmente 0,8 % de Ti. La opción más preferida es acero austenítico 1H18N9T/1.4541. La fase de óxido se produce directamente sobre el monolito a partir de acero resistente a ácidos por oxidación en el momento del calentamiento sobre la velocidad de entre 2 y 6 grados/minuto hasta la temperatura de 700-800 °C y posterior recocido a esta temperatura en el periodo de entre 2 y 6 horas en la atmósfera que contiene oxígeno. Después de que se haya enfriado el monolito hasta temperatura ambiente a la velocidad de enfriamiento del horno, la capa de oxígeno formada sobre la superficie de los canales del monolito se lava con solución de sal de níquel por medio de inmersión del monolito en ella. Después de que el monolito se haya secado al aire a temperatura ambiente en el periodo de entre 2 y 6 horas, se calienta otra vez en el flujo de aire usando programación térmica hasta la temperatura de entre 700 y 800 °C y se recuece a la temperatura final en el periodo de 2-6 horas. Después de que el horno se haya enfriado hasta temperatura ambiente, se retira el aire de él pasando hidrógeno a la velocidad de 200-300 cm³/min durante 1 hora, después de lo cual el catalizador se calienta en el flujo de hidrógeno (90-250 cm³/min) a la velocidad de 2-6 °C/min hasta la temperatura de 500 °C, y se recuece a esta temperatura durante 0,5-1,5 horas.

Preferentemente, el monolito se debe secar en estufa en la atmósfera del aire que circula a la velocidad de 90-150 cm³/min.

Preferentemente, el monolito se debe secar en estufa en el flujo de aire con la temperatura hasta 730-750 °C.

Preferentemente, la forma y las dimensiones del monolito deben coincidir estrictamente con la forma y las dimensiones de la cámara del horno.

Preferentemente, se debe usar solución de acetato de níquel para lavar la capa de óxido.

Preferentemente, el tiempo de inmersión del monolito en la solución de sal de níquel debe estar entre 1 y

4 segundos.

Preferentemente, la concentración de iones níquel en la solución debe estar entre 0,1 y 0,25 mol/dcm³.

5 Preferentemente, la temperatura de reducción debe ser 500 °C

10 Como resultado del proceso de recocido del acero resistente a ácidos, se forma la capa primaria de óxido sobre la superficie de los canales de acero, exponiendo principalmente magnetita y hematita, pero probablemente también ferrita de manganeso. La fase dominante en la capa de óxido formada como resultado del lavado de la capa primaria y la posterior oxidación de la lámina es la fase de espinela de la ferrita de níquel NiFe₂O₄ con mezcla de la fase de Fe₂O₃ con la estructura de espinela denominada maghemita (Mh). Los átomos de Cr, Mn y Ti se disuelven en estas fases. La reducción con hidrógeno causa la difusión de cromo, manganeso y titanio en los cristalitos de la capa de óxido, que conduce al aumento de la concentración superficial de hierro y níquel.

15 El catalizador de espinela basado en acero resistente a ácidos se caracteriza por buena actividad en el área de descomposición simultánea de NO y oxidación de partículas de carbono a temperaturas relativamente bajas (300-350 °C) en los gases de salida de las centrales eléctricas a carbón.

20 No se desprenden capas compactas finas del catalizador de óxido según la invención variando el espesor entre 0,1-0,4 μm, formadas sobre las paredes de los canales del monolito, y ofrecen buena protección contra la corrosión adicional de la superficie metálica debajo de ellas.

25 Otros beneficios del catalizador de óxido propuesto sobre el monolito de acero resistente a ácidos son la simplicidad de su síntesis y el coste relativamente bajo.

Se han examinado la morfología de la superficie del catalizador y el espesor de la capa de oxígeno activo usando microscopía electrónica de barrido (SEM), combinada con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).

30 Se ha examinado la composición de fases de las capas de óxido superficial usando el método de espectroscopía Raman. Se ha definido la composición química de las nanocapas de óxido superficial usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

35 La velocidad óptima de la descomposición directa de NO se logra a las temperaturas a las que se esperan las mayores concentraciones de formas de oxígeno atómico sobre la superficie del óxido y simultáneamente el carbono se oxida usando las formas de oxígeno atómico adsorbidas sobre la superficie del óxido. Las capas del catalizador de óxido (Mn-Fe-Cr-Ni), formadas sobre las paredes de los canales del monolito, exponen fases de espinela con gran reducción de superficie, que facilita la transmisión de electrones a las moléculas adsorbidasceptoras de electrones. El catalizador monolítico propuesto basado en la lámina de acero resistente a ácidos expone fases de espinela sobre la superficie, que contienen principalmente ferrita de níquel NiFe₂O₄, y cromato de hierro (FeCr₂O₄), así como óxidos de manganeso. Estas fases forman microcristalitos, que también contienen además Mn.

45 Un beneficio adicional de la invención es la simplicidad del método de fabricación del catalizador de óxido de Cr-Mn-Fe-Ni-Ti sobre el monolito de acero resistente a ácidos y a coste relativamente bajo de los sustratos usados en él.

El objeto de la invención se ha presentado en los siguientes ejemplos de ejecución.

Ejemplo 1.

50 Se sometieron a calentamiento tres tiras de la lámina de acero 1H18N9T/1.4541 resistente a ácidos usando programación térmica hasta la temperatura de 740 °C con la velocidad de 3°/min, se recoció a la temperatura final durante 4 horas. Después de haberse enfriado el horno, una de las tiras se salvaguardó para ensayo adicional, y las capas de oxígeno sobre las dos tiras de lámina restantes se lavaron con solución 0,1m de Ni(CH₃COO)₂ por medio de inmersión en esta solución en el tiempo de 2 segundos. Después de haberse secado las tiras, se sometieron otra vez a calentamiento usando programación térmica hasta la temperatura de 740 °C en el flujo de aire y a recocido a esta temperatura durante 4 horas. Después de haberse enfriado el horno en el flujo de aire (después de aproximadamente 4 horas), una de las tiras se salvaguardó para ensayo adicional. Se sometió a reducción la capa de óxido sobre la tira de lámina que permaneció en el horno. Para hacer esto, primero se retiró del horno el aire a temperatura ambiente pasando hidrógeno a la velocidad de 200 cm³/min durante 1 hora. Entonces se ejecutó la reducción de la capa de óxido que se formó sobre la lámina, calentándola usando programación térmica hasta la temperatura de 500 °C con la velocidad de 3 °C/min y por posterior recocido a esta temperatura durante 1 hora, en flujo de hidrógeno.

65 Se presentan en la Fig. 1 los espectros Raman obtenidos para las capas de óxido sobre la lámina: oxidada (O) (a), re-oxidada después del lavado de la capa primaria de óxido con solución de acetato de níquel (OP) (b) y la re-oxidada se somete entonces a reducción con hidrógeno (OPR) (c). Las posiciones de picos de las fases se han

5 marcado encima de los máximos de los espectros: hematita $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Phys. Rev. B 41 (1990) 7822-7827 M. J. Massem et al.) (225, 290, 300, 415, 506, 613 y 1320 cm^{-1}), magnetita Fe_2O_3 , (Journal of Solid State Chemistry 174 (2003) 424-430 O.N. Shebanova et al.) (670, 553, 506, 427 y 304 cm^{-1}), ferrita de níquel, NiFe_2O_4 , (J. Raman Spectrosc. (2010), (wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jrs.279.1 A. Ahlawat & V. G. Sathe) (699, 650 sh y 581 cm^{-1}) maghemita Fe_2O_3 (mh), con la estructura de espinela (J. Raman Spectrosc. 28 (1997) 873-878 D.L.A. De Faria et al.) (704, 650sh, 1358 cm^{-1})

10 Como se puede observar fácilmente, las principales fases de la capa de óxido de la lámina O son hematita y magnetita. La fase de espinela con los parámetros reticulares de NiFe_2O_4 domina en la capa de óxido de la lámina OP, aparte de la pequeña cantidad de maghemita. La formación de ferrita de níquel indica alto contenido de níquel en las capas superficiales de los cristallitos de acero, causada por la fuerte segregación de níquel (baja temperatura de Tamman) y su baja participación en la formación de la capa primaria de óxido (baja afinidad del oxígeno). La fase dominante de la capa de óxido de la lámina OPR también es ferrita de níquel. Se pueden atribuir pequeñas diferencias en las posiciones de picos en relación con las posiciones observadas en el caso de las fases de óxido sobre la película OP a los procesos de difusión en las fases de óxido, inducidos por reducción. Los resultados de investigación de este catalizador usando microscopía electrónica de barrido combinada con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X proporcionan información sobre la morfología de su superficie y el espesor de la capa de óxido. La Figura 2 presenta la imagen de SEM en los electrones secundarios (SE) de la capa de óxido sobre la superficie de la lámina OP. Los cristallitos combinados de la fase de óxido cubren bien la superficie de los granos cristalinos de la lámina. El análisis por EDS (espectroscopía por dispersión de energía) de las microáreas de esta película permitió estimar el espesor de la capa de óxido usando la fórmula de Anderson-Hasler (X-ray Optics and Microanalysis, 1966, 310 Herman ed., Paris C. Anderson, M. Hasler) como igual a aproximadamente $0,3\text{ }\mu\text{m}$.

25 Ejemplo 2.

Se realizó el análisis de nanocapas superficiales de las capas de óxido usando el método de XPS. La Tabla 1 enumera la energía de unión de electrones 2p del hierro, cromo, manganeso, titanio y níquel, así como el porcentaje relativo de participación de estos elementos en las nanocapas de óxido analizadas.

30 Tabla 1. Energía de unión de electrones 2p y el porcentaje de participación de diferentes metales en las nanocapas superficiales de óxido sobre la lámina de acero 1H18N9T con el espesor de $0,05\text{ mm}$

Película	Fe		Cr		Mn		Ti		Ni	
	BE [eV]	Participación [% de át.]	BE [eV]	Participación [% de át.]	BE [eV]	Participación [% de át.]	BE [eV]	Participación [% de át.]	BE [eV]	Participación [% de át.]
O	709,0 710,9	1 7	575,7	56	640,2	29	457,7	6	853,7	1
OP	709,0 710,8	5 18	575,7	21	640,5	43	457,8	4	854,6	9
OPR	709,0 710,8	15 10	575,4	20	640,0	42	456,8	3	854,0	10

35 Como se puede observar fácilmente, la composición de las nanocapas superficiales de óxido depende fuertemente de su tratamiento térmico previo. En las nanocapas superficiales de la lámina O, la concentración de elementos con mayor afinidad por el oxígeno, Cr, Mn y Ti, es muy superior a en las nanocapas superficiales de la lámina inicial (Cr-6 % de át.; Mn-2 % de át.; Ti 0,2 % de át.) (Adv. Mat. Res. 651 (2013) 319 E. Bielańska et al.), que indica su segregación superficial inducida por la oxidación. El alto contenido de Cr, Mn y Ti en las nanocapas superficiales de cristallitos de NiFe_2O_4 y Fe_2O_3 -maghemita, presentes sobre la lámina OP y OPR, también indica su fuerte segregación superficial inducida por la oxidación, que tiene lugar como resultado de la difusión a través de las estructuras de espinela. La sustitución catiónica de manganeso en las estructuras de espinela se observó previamente en un catalizador en polvo con una composición similar por medio de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) combinada con EDS y la difracción de electrones (documento de patente WO2013/022359A1, solicitud de patente PL395905A1). La reducción de las capas de óxido se manifiesta ella misma en la disminución de la energía de enlace de los electrones 2p de todos los metales, y va acompañada por una ligera reducción de la concentración de metales con la mayor afinidad por el oxígeno (Cr, Mn y Ti).

50 Ejemplo 3

Se probó la actividad del catalizador de dos fases (NiFe_2O_4 - Fe_2O_3 (Mh)), obtenido en cumplimiento con el Ejemplo 1, en la descomposición simultánea de NO y la oxidación de partículas de carbono en la atmósfera de gases de salida de centrales eléctricas a carbón. Se dirigieron los gases de escape usando un ventilador a un reactor cilíndrico que contenía 5 cubos cilíndricos de catalizador monolítico con el diámetro de $9,8\text{ cm}$, la altura de 3 cm y el volumen de 226 cm^3 . La estructura de derivación incluyó medidores de caudal y de presión del gas, así como el medidor de la caída de presión sobre un lecho de catalizador, cuyas indicaciones sirvieron como ensayo de deposición de polvo sobre la superficie de los canales del monolito de cubos de catalizador.

Los ensayos se realizaron usando la derivación del canal de escape de la caldera de carbón. Las mediciones se

realizaron dentro del intervalo de 250-450 °C para concentraciones de NO, que durante las mediciones a cada temperatura especificada (250, 300, 350, 400 y 450 °C) variaron dentro de los intervalos de 200-400 ppm. Al mismo tiempo, las concentraciones de SO₂ variaron dentro de los intervalos de 160-250 ppm. Se usó un analizador de gases portátil HORIBA PG-250 para la medición de las concentraciones de NO_x, SO₂, O₂ y CO₂. Las mediciones se realizaron durante el intervalo de 5150-19250 h⁻¹ de caudales volumétricos. Estos caudales, aparte del más bajo, fueron próximos o superiores a los flujos típicos en los canales de gases de escape de centrales eléctricas a carbón.

La Fig. 3. especifica la dependencia de la temperatura de la conversión de NO_x.

Como se puede observar fácilmente, la descomposición de NO_x ocurre más rápidamente a temperaturas de 300 y 350 °C. Su estabilidad con el tiempo a la temperatura de 350 °C se presentó en la Fig. 4. La ausencia de desactivación bajo el impacto de oxígeno que se originó a partir de la descomposición de NO sugiere que se usa para la oxidación de nanopartículas de carbón, que se depositan sobre la superficie del catalizador.

La Figura 5 presenta los cambios en las concentraciones de CO₂ y O₂ ($\Delta(\text{CO}_2)$ y $\Delta(\text{O}_2)$) bajo la influencia de la interacción de los gases de salida con el catalizador a 400 °C, en el trazado del tiempo. El aumento de la concentración de CO₂ de aproximadamente 2 % de la observada durante las primeras 169 horas va acompañado por la disminución de la concentración de O₂ también de aproximadamente 2 % de ($\Delta(\text{CO}_2) = -\Delta(\text{O}_2)$), que indica oxidación catalítica de partículas de carbono en dióxido de carbono. En el periodo que supera las 169 horas, disminuye primero la velocidad de oxidación de las partículas de carbono, y entonces empieza la disociación de dióxido de carbono en carbono y oxígeno. Esto indica que tiene lugar una evolución gradual de la superficie del catalizador a 400 °C, que conduce a la creación de fuertes centros donantes de electrones capaces de disociar también CO₂. Esta evolución gradual de la superficie del catalizador a temperaturas más altas es probablemente el motivo de su actividad más baja en la descomposición de NO_x. Este tipo de evolución de la superficie del catalizador no se observó a temperaturas de 300 y 350 °C.

Por tanto, se puede llegar a la conclusión de que a las temperaturas de 300-350 °C el catalizador descrito en la invención se puede usar para la retirada simultánea de NO_x y nanopartículas de carbono de gases de salida de centrales eléctricas a carbón

Como reivindican Kyotani y Tomita (J. Phys. Chem. B 103 (1999) 3434 T. Kyotani & A. Tomita), las formas atómicas de oxígeno adsorbido sobre las fases de óxido difunden sobre la superficie de partículas de carbono, conduciendo a la oxidación de partes superficiales de los átomos de carbono. Esto conduce a su vez a dicha modificación del entorno de los átomos de C restantes, ya que se transforman en centros activos de disociación de NO. Al mismo tiempo, el CO formado sobre la superficie del carbono retira el exceso de oxígeno activo de la superficie del óxido, exponiendo así los átomos de metal, que llegan a ser centros activos de la disociación de NO. La reacción sinérgica entre las fases de óxido y las partículas de carbono parece ser la responsable del valor de conversión de NO_x más alto, observado a 300 °C (Fig. 3). La solución anterior basada en los trabajos de Kyotani y Tomita no es la única explicación para la sinergia de las fases de óxido y carbono en la descomposición de NO. La oxidación activada de las partículas de carbono también puede ocurrir con la ayuda de NO₂, que se forma como resultado de la reacción entre las partículas de NO y el oxígeno atómico adsorbido sobre la superficie del óxido (Appl. Catal.. B 92 (2009) 126 I. Atribak et al.).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de fabricación del catalizador monolítico para la retirada simultánea de NO_x y partículas de carbono, especialmente de gases de salida de centrales eléctricas a carbón, en el que el monolito está hecho de lámina de
10 acero 1H18N9T/1.4541 y el catalizador es un catalizador de dos fases que contiene fases de NiFe₂O₄ y Fe₂O₃ (maghemita) con estructura de espinela, y estas fases forman microcristalitos, caracterizado por que el monolito se oxida calentando a una velocidad de 2 - 6 grados/minuto hasta un intervalo de temperatura de 700-800 °C y entonces se recuece a la temperatura final durante 2-6 horas en una atmósfera que contiene oxígeno; a
15 continuación, el monolito se enfría hasta temperatura ambiente y la capa de oxígeno formada sobre la superficie de los canales del monolito se lava con una solución de sal de níquel, después del secado en aire a temperatura ambiente durante 2 - 6 horas, el monolito se calienta en el flujo de aire hasta la temperatura de 700-800 °C y otra vez se recuece a la temperatura final durante 2-6 horas, después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente las capas de óxido obtenidas se someten finalmente a reducción pasando hidrógeno a una velocidad de 200-300 cm³/min durante 1 hora, entonces el catalizador se calienta en el flujo de hidrógeno (90-250 cm³/min) a una velocidad de 2-6 °C/min hasta la temperatura de 500 °C, y se mantiene a esta temperatura durante 0,5-1,5 horas.
2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que la oxidación del monolito se realiza en un flujo de aire.
- 20 3. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que las capas de óxido sobre el monolito oxidado se lavan con una solución de iones níquel con una concentración de 0,1-0,25 mol/dm³.

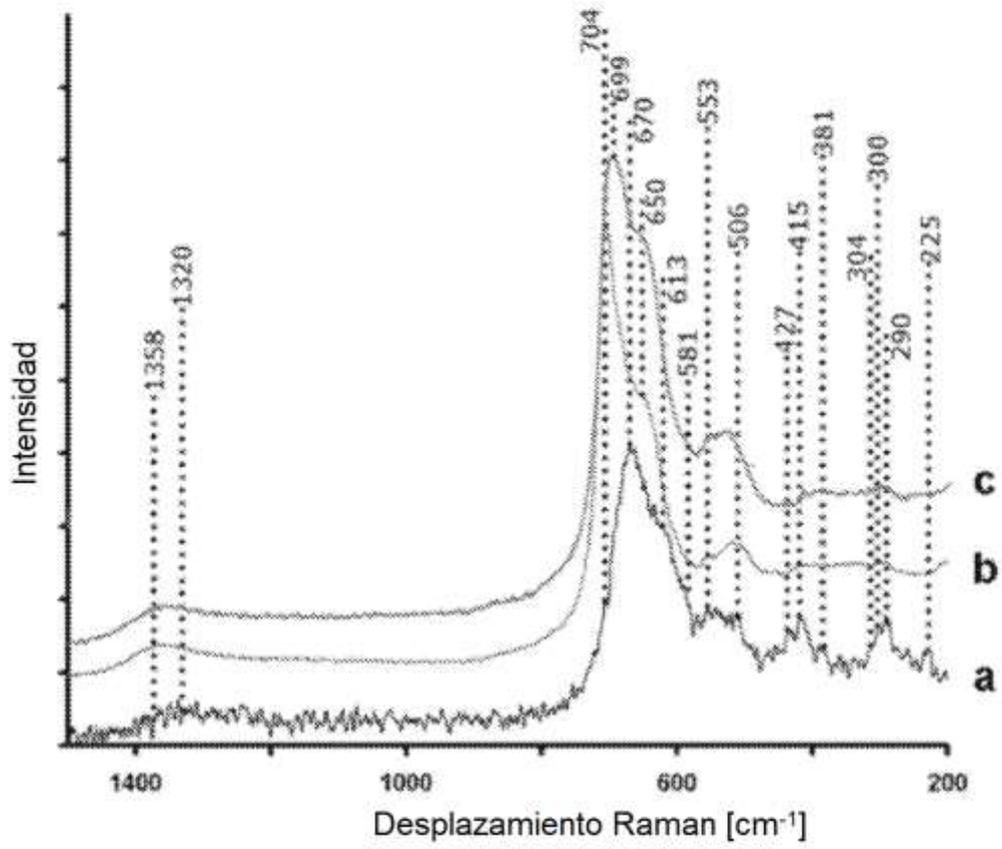


Fig.1.

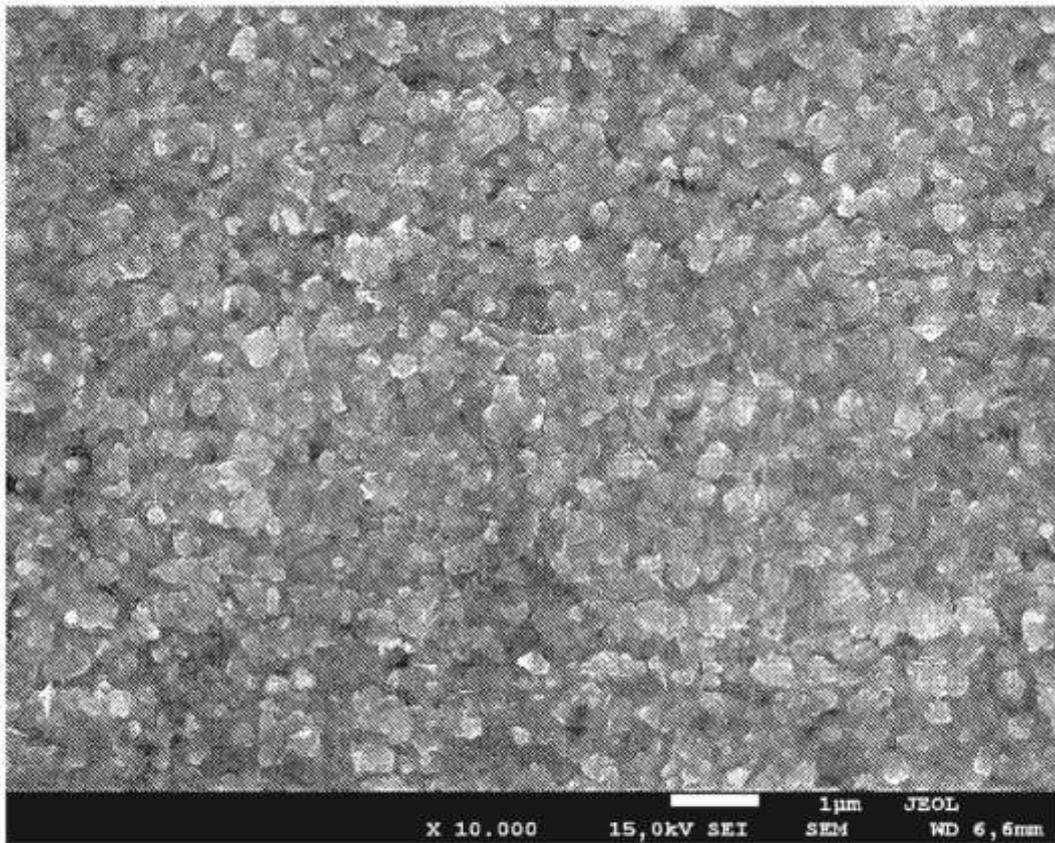


Fig. 2.

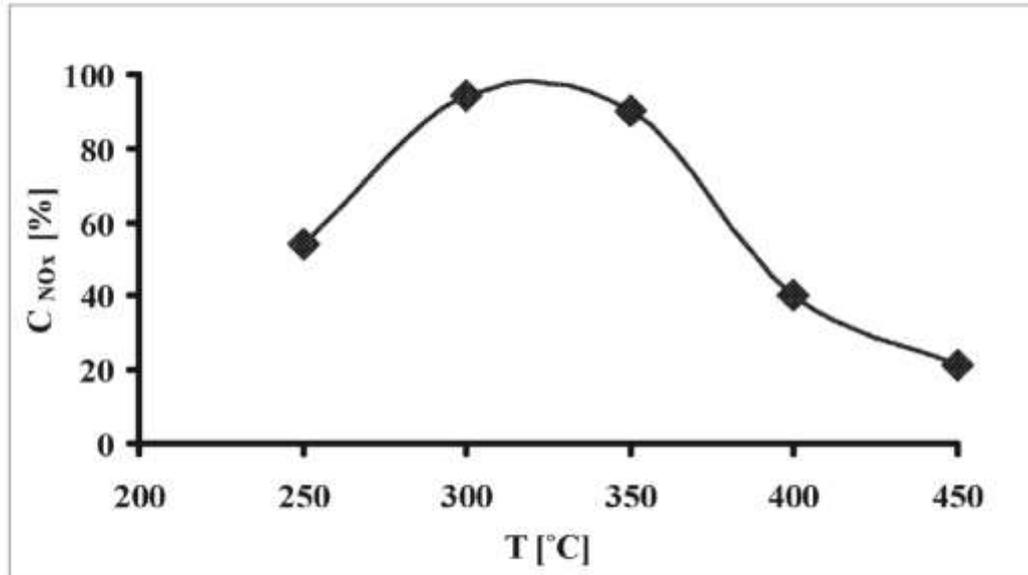


Fig.3.

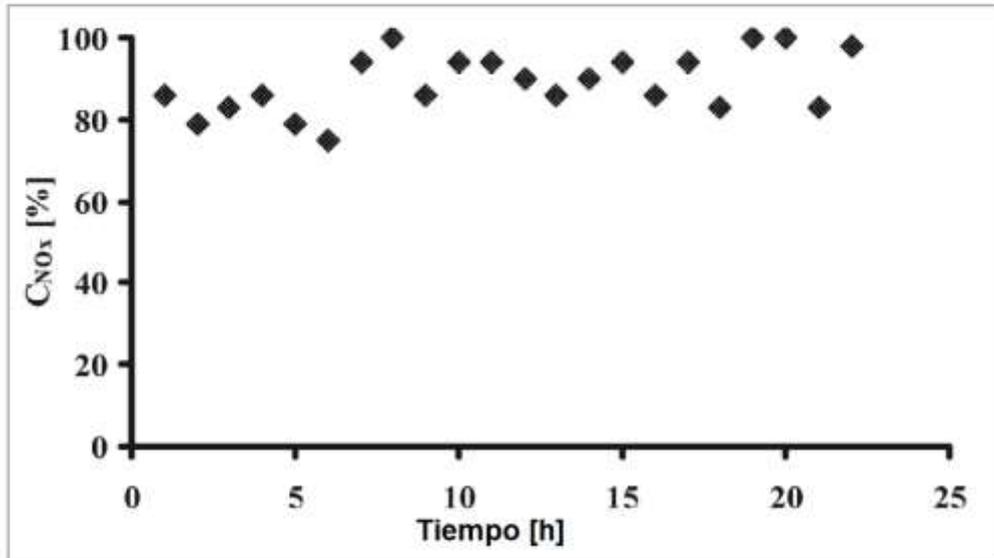


Fig.4.

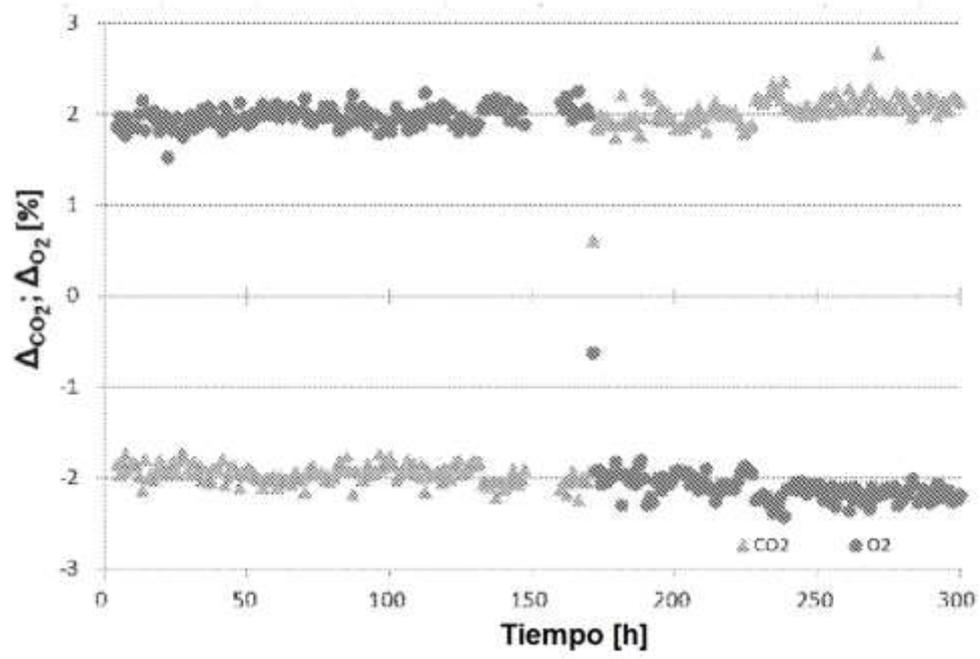


Fig. 5