

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 404**

51 Int. Cl.:

B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01D 53/56 (2006.01)
B01D 53/72 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2017 PCT/EP2017/070711**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2018 WO18041630**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2017 E 17755472 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.11.2021 EP 3507008**

54 Título: **Proceso para preparar un catalizador de oxidación de metano**

30 Prioridad:

31.08.2016 US 201662381643 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2022

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**TANEV, PETER, TANEV y
SOORHOLTZ, MARIO**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 899 404 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

Proceso para preparar un catalizador de oxidación de metano

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un catalizador de oxidación de metano, que puede usarse en un método para oxidar metano.

10 Antecedentes de la invención

Una de las alternativas más abundantes y económicamente viables a los combustibles derivados del petróleo, tales como la gasolina, el queroseno y el diésel, es el gas natural. Debido a esto, los fabricantes de motores para aplicaciones de transporte o estacionarias están cambiando su atención de los combustibles tradicionales derivados del petróleo hacia los combustibles de gas natural comprimido (GNC) o de gas natural licuado (GNL), más baratos, de combustión más limpia y más respetuosos con el medio ambiente. En los últimos años, se han realizado importantes inversiones y esfuerzos para expandir la cadena de suministro y la infraestructura de combustible de gas natural y para desarrollar hardware de motor específico para gas natural con el fin de permitir el amplio despliegue del gas natural como combustible. El componente principal del gas natural es el metano.

El gas de escape de un motor alimentado con gas natural puede contener algún nivel residual de metano, que debe reducirse antes de que el gas de escape se libere a la atmósfera para, de este modo, cumplir con las regulaciones sobre las emisiones ambientales actuales y futuras. Una forma de reducir el nivel de metano residual en el gas de escape es mediante la oxidación catalítica del metano a dióxido de carbono y agua. Los catalizadores de los convertidores catalíticos actuales que se utilizan para tratar los gases de escape no están diseñados para convertir el metano. Debido a la temperatura de activación relativamente alta requerida para la combustión del metano, el metano pasa a través de tales convertidores catalíticos sin convertir.

Anteriormente se informaron catalizadores para la oxidación del metano. En la patente WO2009/057961 se describe un catalizador que contiene paladio y platino soportado sobre alúmina para tratar los gases de escape de un vehículo de combustible dual, es decir, diésel y GNL. Se dice que los catalizadores tienen una relación paladio: platino preferida de 1,0:0,1-0,3 y se depositan sobre un soporte de alúmina. Sin embargo, la ventaja en el rendimiento de estos materiales paladio-platino/alúmina se demostró sin la presencia de H₂O en la alimentación. Se sabe que los gases de escape de los motores alimentados con gas natural en aplicaciones de transporte y estacionarias contienen niveles muy altos de H₂O, normalmente en el intervalo de 9-17 % en volumen. Se sabe que estos niveles significativos de H₂O en los gases de escape tienen un efecto adverso muy significativo sobre la actividad de los catalizadores de paladio-platino/alúmina y la estabilidad de estos catalizadores en la reacción de oxidación del metano. Por lo tanto, se espera que estos catalizadores basados en alúmina de la técnica anterior sufran pérdidas de actividad excesivas y de tasas de disminución de actividad en aplicaciones comerciales que implican la conversión de metano en gases de escape que contienen niveles significativos de agua.

La patente US5741467 describe formulaciones mixtas de revestimiento de lavado de paladio/alúmina y paladio/ceria/lantana alúmina utilizadas como catalizadores de oxidación de metano para la oxidación de metano pobre en combustible o rico en combustible, respectivamente. Además, la patente US5741467 describe que el rodio puede usarse para sustituir al paladio, total o parcialmente. Sin embargo, estas formulaciones catalíticas exhiben una actividad de oxidación de metano muy baja después del envejecimiento, como se puede ver por sus requisitos de alta temperatura (superiores a 500 °C) para una conversión de metano del 50 % en volumen, generalmente referido en la técnica como T₅₀(CH₄). Las bajas actividades de oxidación de metano y las rápidas disminuciones de actividad exhibidas por estos catalizadores sugieren que estas formulaciones catalíticas probablemente no encontrarían aceptación o utilidad para la reducción de metano en aplicaciones comerciales de tratamiento de gases de escape de motores alimentados con gas natural.

La patente US660248 describe catalizadores para eliminar hidrocarburos de los gases de escape que contienen metano y exceso de oxígeno. Los catalizadores comprenden paladio o paladio/platino soportado sobre al menos un soporte seleccionado entre zirconia, zirconia sulfatada y tungsteno-zirconia. Los catalizadores a base de zirconia descritos muestran un rendimiento mejorado en comparación con el catalizador a base de alúmina discutido anteriormente, con respecto a la actividad de oxidación del metano, sin embargo, la actividad de estos catalizadores, como se informó, es todavía demasiado baja para ser atractiva para una aplicación comercial.

El artículo "Pd supported on tetragonal zirconia: Electrosynthesis, characterization and catalytic activity toward CO oxidation and CH₄ combustion" (en Applied Catalysis B: Environmental (2005), volúme 60, páginas 73-82), describe un catalizador útil para la oxidación de metano, que comprende paladio soportado sobre zirconia tetragonal, en donde el análisis de DRX mostró la presencia de zirconia, principalmente tetragonal, y también algunos pequeños reflejos debidos a la zirconia monoclinica.

65

Por lo tanto, existe la necesidad de catalizadores de oxidación de metano que exhiban una mayor actividad de oxidación de metano para la eliminación eficiente del metano no quemado de los gases de escape en motores alimentados con gas natural.

5 Resumen de la invención

Se descubrió que un catalizador que comprende uno o más metales nobles soportados sobre zirconia puede mostrar un comportamiento de oxidación de metano mejorado, cuando la zirconia comprende zirconia tetragonal y monoclinica en un intervalo específico de relación en peso.

10 La patente EP365228A1 (WO2016/139283A1), citada en el artículo 54(3) EPC, describe un catalizador de oxidación de metano que comprende uno o más metales nobles soportados sobre zirconia no modificada, en donde la zirconia comprende zirconia tetragonal y zirconia monoclinica, y la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica es 1:1-31:1.

15 Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para preparar un catalizador de oxidación de metano que comprende las siguientes etapas:

20 a.) calcinar un precursor de zirconia no modificada a una temperatura en el intervalo de 675 a 1050 °C para obtener de este modo zirconia tetragonal en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica, si hay alguna presente, es superior a 31:1, y en donde el precursor de zirconia no modificada es zirconia o un compuesto que comprende zirconio que no se modificó o mezcló con otro elemento o compuesto durante el proceso de fabricación del catalizador de oxidación de metano y en donde el precursor de zirconia no modificada no está sulfatado ni modificado con tungsteno;

25 b.) realizar un tratamiento mecanoquímico a la zirconia obtenida de la etapa a.) para obtener de este modo zirconia que comprende zirconia tetragonal y zirconia monoclinica en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica está en el intervalo de 1:1 a 31:1, en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica en el intervalo de 1:1 a 31:1 corresponde a una relación de intensidad de señal de DRX de intensidad de señal a $2\theta = 30,1^\circ$ (característica de la zirconia tetragonal) a intensidad de señal a $2\theta = 28,1^\circ$ (característica de la zirconia monoclinica) en el intervalo de 0,8:1 a 12,5:1;

30 c.) impregnar la zirconia obtenida en la etapa b.) con un precursor de metal noble que comprende una solución de impregnación, en donde el metal noble se selecciona del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, rodio, osmio e iridio;

35 d.) secar la zirconia húmeda impregnada con metal noble a una temperatura de no más de 120 °C; y

e.) calcinar la zirconia seca impregnada con metal noble a una temperatura en el intervalo de 400 a 650 °C en donde el tratamiento mecanoquímico se selecciona del grupo que consiste en moler, comprimir, aplastar y triturar.

40 El catalizador de oxidación de metano elaborado mediante este proceso proporciona una mayor actividad de oxidación de metano, como lo demuestran sus temperaturas más bajas de $T_{50}(\text{CH}_4)$, así como una mejor estabilidad hidrotérmica a largo plazo en comparación con los catalizadores de oxidación de metano conocidos en la técnica anterior. El catalizador preparado por el método de la invención se puede usar en un método de oxidación de metano al poner en contacto una corriente de gas que comprende metano con un catalizador de oxidación de metano de acuerdo con la invención en presencia de oxígeno y oxidar al menos parte del metano en la corriente de gas a dióxido de carbono y agua.

45 Descripción detallada de la invención

50 El catalizador preparado mediante el método de la invención comprende uno o más metales nobles soportados sobre zirconia, y esta zirconia comprende tanto zirconia tetragonal (también denominado t-ZrO₂) como zirconia monoclinica (también denominado m-ZrO₂).

55 La zirconia que comprende tanto zirconia tetragonal como zirconia monoclinica utilizada en el catalizador de la presente invención no es una mezcla física de zirconia tetragonal y zirconia monoclinica y tampoco es una mezcla física de las fases cristalograficas de zirconia tetragonal y zirconia monoclinica. Más bien, la zirconia usada en el catalizador de la presente invención se obtuvo mediante la conversión (por ejemplo, conversión térmica y mecanoquímica) de un material precursor en zirconia, que comprende tanto zirconia tetragonal como zirconia monoclinica, dando como resultado una dispersión de fases de zirconia tetragonal y monoclinica. Esta zirconia, que comprende tanto zirconia tetragonal como zirconia monoclinica, preparada por conversión de un material precursor, en la presente descripción es referida también como tm-ZrO₂. Se encontró que los catalizadores de oxidación de metano que comprenden metales nobles soportados sobre tm-ZrO₂ de la presente invención exhiben sorprendentemente un rendimiento de oxidación de metano significativamente superior, en particular, una actividad de oxidación de metano, en comparación con los catalizadores de oxidación de metano de la técnica anterior, a los mismos niveles de carga de metal noble. Además, se encontró que los catalizadores de oxidación de metano de la presente invención, que comprenden metales nobles soportados sobre tm-ZrO₂, también exhiben sorprendentemente una actividad de oxidación de metano significativamente superior en comparación con los

catalizadores de oxidación de metano que comprenden el mismo nivel de metales nobles soportados sobre una mezcla física de zirconia tetragonal y zirconia monoclinica, en donde la zirconia tetragonal y la zirconia monoclinica se mezclaron físicamente con la misma relación en peso.

5 El catalizador preparado por el método de la invención comprende uno o más metales nobles soportados sobre zirconia. En la presente descripción, el término "soportado sobre" se refiere a metales nobles que están soportados en la superficie de la estructura interna y externa de la zirconia, incluida la superficie de la pared de cualquier estructura de poro interior de la zirconia.

10 Como se mencionó anteriormente, la zirconia de la presente invención sobre la que se soporta el metal noble comprende al menos dos fases cristalinas de zirconia, es decir, zirconia tetragonal y zirconia monoclinica. La relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica está en el intervalo de 1:1 a 31:1, preferentemente en el intervalo de 2:1 a 31:1, incluso con mayor preferencia de 2:1 a 28:1, aún con mayor preferencia de 5:1 a 28:1, incluso aún con mayor preferencia en el intervalo de 10:1 a 27,5:1 y aún con mayor preferencia en el intervalo de 15:1 a 25:1, aún con mayor preferencia de 15:1 a 23:1. Se ha encontrado que los catalizadores que comprenden metales nobles soportados sobre tm-ZrO_2 , con el anterior intervalo de relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica, dan como resultado una actividad de oxidación de metano mejorada, es decir, en un valor de $T_{50}(\text{CH}_4)$ más bajo, en comparación con otros catalizadores de la técnica anterior que comprenden zirconia o alúmina para la oxidación de metano con la misma carga de metal noble. La temperatura a la que se oxida al menos el 50 % del metano en volumen se denomina en la presente descripción $T_{50}(\text{CH}_4)$. El valor de $T_{50}(\text{CH}_4)$ es una medida de la actividad de oxidación del metano de un catalizador. Un valor de $T_{50}(\text{CH}_4)$ más bajo indica una mayor actividad de oxidación del metano del catalizador. Cuando se miden en condiciones de prueba esencialmente idénticas, los valores de $T_{50}(\text{CH}_4)$ se pueden usar para comparar la actividad de oxidación del metano de dos o más catalizadores. También se descubrió que proporcionar una relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica en el catalizador de oxidación de metano preparado mediante el proceso de la presente invención puede dar como resultado una estabilidad mejorada de la actividad de oxidación del metano durante períodos prolongados de uso en condiciones hidrotermales.

30 En la presente descripción, la relación en peso de la zirconia tetragonal a la zirconia monoclinica es una relación en peso determinada por un análisis de fase de DRX cuantitativo mediante el uso de un software disponible comercialmente. La relación en peso determinada de esta forma, de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica en el intervalo de 1:1 a 31:1, corresponde a una relación de intensidad de señal de DRX de intensidad de señal a $2\theta = 30,1^\circ$ (característica de zirconia tetragonal) a la intensidad de señal a $2\theta = 28,1^\circ$ (característica de la zirconia monoclinica) en el intervalo de 0,8:1 a 12,5:1. Más abajo, se proporciona una descripción más detallada del análisis de fase de DRX cuantitativo como se usa en la presente invención.

35 Con el fin de determinar la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica, no se tiene en cuenta cualquier otra zirconia, por ejemplo, un material aglutinante de zirconia que se añada al catalizador mediante mezclado físico.

40 Como se mencionó anteriormente en la presente descripción, la zirconia sobre la que se soportan los metales nobles comprende zirconia tetragonal y monoclinica. Preferentemente, la zirconia monoclinica está presente como una dispersión de zirconia monoclinica en la zirconia tetragonal o incluso como una dispersión de zirconia monoclinica en una matriz de zirconia tetragonal (semi-)continua. Una estructura de este tipo podría prepararse, por ejemplo, mediante la conversión térmica y mecanoquímica de un único precursor de zirconia de acuerdo con un proceso para preparar un catalizador de oxidación de metano de acuerdo con la presente invención. El precursor de zirconia se trata térmicamente mediante una etapa de calcinación a una temperatura en el intervalo de 675 a 1050 °C y luego se trata mecanoquímicamente mediante el molido, comprimido, aplastado y/o triturado de la zirconia calcinada. Otros tratamientos mecanoquímicos adecuados incluyen todas las operaciones que dan como resultado un impacto de energía mecánica sobre el catalizador o precursor de zirconia que fuerzan un cambio en las propiedades de la fase cristalográfica del material.

55 Sin la intención de ligarse a ninguna teoría particular, se cree que tal distribución de fases de zirconia cristalina tetragonal y monoclinica no se puede lograr mediante la mezcla física de zirconia tetragonal con zirconia monoclinica. Además, sin la intención de ligarse a ninguna teoría en particular, se cree que al preparar la zirconia del catalizador, es decir, el tm-ZrO_2 , a partir de un solo precursor de zirconia, la distribución resultante de zirconia tetragonal y zirconia monoclinica en el tm-ZrO_2 permite la creación de una alta dispersión de óxido de metal o metal noble en el catalizador resultante. Además, esto puede proporcionar un catalizador que tenga un área superficial de metal noble y/o un área superficial de óxido de metal noble ventajosamente alta. Se cree que la distribución obtenida de zirconia tetragonal y zirconia monoclinica en el tm-ZrO_2 restringe la difusión, migración y/o aglomeración del metal noble u óxido de metal noble durante la preparación, así como también durante el uso, incluido el uso en condiciones de operación típicas de oxidación con metano hidrotermal. Esto beneficia la actividad de oxidación del metano y mejora la estabilidad de la actividad de oxidación del metano del catalizador de esta invención, incluso en condiciones hidrotermales, tales como las condiciones típicamente encontradas en el tratamiento de gases de escape de motores alimentados con gas natural.

65

Como se explica más abajo en la presente descripción con más detalle, el precursor de zirconia puede ser cualquier compuesto que contenga zirconio que se convierta en zirconia al exponerse a temperaturas elevadas. El precursor de zirconia también puede comprender, consistir en o contener esencialmente zirconia tetragonal. Sin intención de ligarse a ninguna teoría particular, se cree que al exponer el precursor de zirconia a temperaturas elevadas se forma primero zirconia tetragonal, que posteriormente, bajo exposición a un tratamiento mecanoquímico, se puede convertir parcialmente en zirconia monoclinica. Al preparar la zirconia de la presente invención mediante una o varias etapas de tratamiento térmico y mecanoquímico a partir de un único precursor de zirconia, se puede obtener una dispersión de zirconia monoclinica en zirconia tetragonal. Como se mencionó anteriormente en la presente descripción, preferentemente, la zirconia sobre la que se soporta el metal noble comprende zirconia tetragonal que forma una estructura de matriz semicontinua, con zirconia monoclinica incrustada en la estructura de matriz. Los precursores de zirconia adecuados se proporcionan más abajo en la presente descripción.

La zirconia sobre la que se soporta el metal noble puede comprender preferentemente una superficie específica en el intervalo de 10 a 200 m²/g.

El catalizador preparado por el método de la invención comprende uno o varios metales nobles. Puede usarse cualquier combinación de dos o más metales nobles. Los metales nobles se seleccionan del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, rodio, osmio e iridio. Preferentemente, el catalizador de oxidación de metano comprende uno o más metales nobles seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino y rodio. Las combinaciones preferidas de metales nobles comprenden: (1) paladio y platino, (2) paladio y rodio, y (3) paladio, platino y rodio. Dichas combinaciones de metales nobles pueden proporcionar un catalizador de oxidación de metano con mayor actividad de oxidación de metano, es decir, un valor de T₅₀(CH₄) más bajo y una actividad de oxidación de metano más estable.

El catalizador de oxidación de metano puede comprender el intervalo de 0,5 a 15 % en peso de metal noble, basado en el peso combinado total de metal(es) noble(s) y el peso total de tm-ZrO₂. Preferentemente, el catalizador de oxidación de metano comprende al menos 1 % en peso de metal noble, basado en el peso total combinado de metal(es) noble(s) y el peso total de tm-ZrO₂.

Típicamente, la forma catalíticamente activa para la oxidación de metano del metal noble es su forma de óxido de metal noble. Esto es cierto, por ejemplo, para el paladio. Sin embargo, en algunos casos, por ejemplo, cuando están presentes tanto paladio como platino en el catalizador, una parte del metal noble permanecerá en su forma metálica. Por lo tanto, preferentemente, al menos parte del metal o metales nobles estarán presentes en el catalizador de oxidación de metano en forma de óxidos de metales nobles.

El catalizador de oxidación de metano puede tener cualquier forma o aspecto adecuado, incluidos polvos, partículas, revestimientos, revestimientos de lavado, películas, extruidos, anillos, gránulos, tabletas o monolitos cerámicos de diversas formas y tamaños. Preferentemente, el catalizador de oxidación de metano se proporciona como una partícula con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,1 a 500 μm, preferentemente de 0,5 a 500 μm. Las partículas pueden, por ejemplo, estar en forma de polvo o de revestimiento de lavado. El catalizador de oxidación de metano puede comprender partículas de zirconia que se han conformado para formar las estructuras de catalizador más grandes mencionadas anteriormente. El catalizador de oxidación de metano puede, por ejemplo, conformarse en un proceso que incluye extrusión y secado por pulverización.

El catalizador de oxidación de metano puede contener opcionalmente un material aglutinante.

El catalizador de oxidación de metano se puede depositar sobre un sustrato monolítico en forma de un revestimiento, revestimiento de lavado o película. En la presente descripción, el término revestimiento de lavado se refiere a la dispersión de un material, en este caso las partículas de catalizador de oxidación de metano, sobre el área superficial del sustrato, por lo que el material de revestimiento forma una capa delgada sobre la superficie del sustrato. Los sustratos adecuados incluyen monolitos cerámicos y metálicos. Estos monolitos cerámicos y metálicos son sustratos con estructuras de poros o canales casi uniformes y bien definidos. Los monolitos cerámicos y metálicos pueden caracterizarse por el número de canales de poros por pulgada cuadrada; esta unidad también se denomina en la técnica células por pulgada cuadrada o CPSI. Preferentemente, el sustrato monolítico cerámico o metálico comprende el intervalo de 50 a 10 000 canales de poros por pulgada cuadrada (323 a 64 500 canales de poros por cm²), con mayor preferencia de 150 a 1000 canales de poros por pulgada cuadrada (968 a 6450 canales de poros por cm²).

En una modalidad preferida, el catalizador de oxidación de metano se proporciona sobre un sustrato monolítico cerámico o metálico que comprende canales de poros, lo que define una superficie interior de canal de poro, en donde el catalizador de oxidación de metano está presente en forma de revestimiento, revestimiento de lavado o película de un espesor en el intervalo de 10 a 250 μm en la superficie interior de canal de poro del monolito. Preferentemente, un intervalo de 50 a 400 kg, con mayor preferencia de 75 a 300 kg, de catalizador de oxidación de metano por metro cúbico de sustrato monolítico, se soporta sobre el sustrato monolítico. Preferentemente, el contenido de metal noble resultante en el monolito está en el intervalo de 1 a 16 kg/m³ de sustrato monolítico, con mayor preferencia en el intervalo de 1 a 8 kg/m³ de sustrato monolítico.

Es una ventaja particular del catalizador preparado por el método de la invención el proporcionar una mayor actividad de oxidación de metano o valores más bajos de $T_{50}(\text{CH}_4)$, así como también una mejor estabilidad hidrotermal a largo plazo en comparación con los catalizadores de oxidación de metano conocidos en la técnica anterior.

5 Es una ventaja particular adicional del catalizador preparado por el método de la invención el poder mostrar también actividad hacia la conversión de NO en NO_2 . Esto puede ser de particular valor cuando el catalizador de oxidación de metano se va a utilizar en una aplicación en donde, además del metano, se quiere convertir NO (y opcionalmente NO_2) en N_2 , ambientalmente benigno, mediante el uso de una combinación de catalizador de oxidación de metano para convertir NO en NO_2 y posteriormente un catalizador RCS (reducción catalítica selectiva) disponible comercialmente para reducir NO y/o NO_2 a N_2 . Este puede ser, por ejemplo, el caso en donde el gas de escape a tratar comprende metano y NO. Un ejemplo de este tipo de corriente de gas puede ser un gas de escape de un motor alimentado con gas natural. El catalizador preparado mediante el método de la invención se puede proporcionar en combinación con un catalizador RCS, por ejemplo, un catalizador RCS que comprende óxido de titanio (IV) (TiO_2), óxido de tungsteno (VI) (WO_3), óxido de vanadio(V) (V_2O_5), óxido de molibdeno (VI), metales nobles, zeolita o zeolita intercambiada con metales de transición. El catalizador de oxidación de metano solo necesita convertir parte del NO en NO_2 ya que la mayoría de los catalizadores RCS muestran una conversión más óptima a N_2 cuando se proporciona una mezcla de NO y NO_2 al catalizador RCS.

20 Como se mencionó anteriormente en la presente descripción, el catalizador preparado mediante el método de la invención muestra una actividad de oxidación de metano mejorada, que se evidencia por los valores más bajos de $T_{50}(\text{CH}_4)$ obtenidos al oxidar metano, en particular metano presente en corrientes de gas que comprenden metano diluido. En particular, en el caso de la oxidación de metano en una corriente de gas que consta de menos de 5000 ppmv de metano y balance de nitrógeno, basado en el volumen de la corriente de gas total, el $T_{50}(\text{CH}_4)$ del catalizador de oxidación de metano puede ser igual o inferior a 405 °C para el catalizador preparado mediante el método de la invención. En el caso particular en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a monoclinica en el tm- ZrO_2 está en el intervalo de 5:1 a 28:1, el valor de $T_{50}(\text{CH}_4)$ del catalizador de oxidación de metano puede ser igual o inferior a 400 °C. Además, en el caso particular en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a monoclinica en el tm- ZrO_2 está en el intervalo de 15:1 a 25:1, el valor de $T_{50}(\text{CH}_4)$ del catalizador de oxidación de metano puede ser igual o inferior a 395 °C. Con mayor particularidad, en el caso de la oxidación de metano en una corriente de gas que tiene una composición que consiste en 2000 ppmv de CH_4 , 1000 ppmv de CO, 150 ppmv de NO, 7,5 % en volumen de CO_2 , 6 % en volumen de O_2 , 15 % en volumen de H_2O , y balance de N_2 , basado en el volumen de la corriente de gas total, el valor de $T_{50}(\text{CH}_4)$ del catalizador de oxidación de metano puede ser igual o menor a 405 °C para el catalizador preparado por el método de la invención.

35 En el caso particular, cuando la relación en peso de zirconia tetragonal a monoclinica en el tm- ZrO_2 está en el intervalo de 5:1 a 28:1, el valor de $T_{50}(\text{CH}_4)$ del catalizador de oxidación de metano puede ser igual o inferior a 400 °C. Además, en el caso particular en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a monoclinica en el tm- ZrO_2 está en el intervalo de 15:1 a 25:1, el valor de $T_{50}(\text{CH}_4)$ del catalizador de oxidación de metano puede ser igual o inferior a 395 °C.

El proceso de acuerdo con la invención para la preparación de un catalizador de oxidación de metano comprende las siguientes etapas:

- 45 a.) calcinar un precursor de zirconia no modificada a una temperatura en el intervalo de 675 a 1050 °C para obtener de este modo zirconia tetragonal en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica, si hay alguna presente, es superior a 31:1, y en donde el precursor de zirconia no modificada es zirconia o un compuesto que comprende zirconio que no se modificó o mezcló con otro elemento o compuesto durante el proceso de fabricación del catalizador de oxidación de metano, y en donde el precursor de zirconia no modificada no está sulfatado ni modificado con tungsteno;
- 50 b.) realizar un tratamiento mecanoquímico a la zirconia obtenida de la etapa a.) para obtener de este modo zirconia que comprende zirconia tetragonal y zirconia monoclinica en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica está en el intervalo de 1:1 a 31:1, en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica en el intervalo de 1:1 a 31:1 corresponde a una relación de intensidad de señal de DRX de intensidad de señal a $2\theta = 30,1^\circ$ (característica de zirconia tetragonal) a intensidad de señal a $2\theta = 28,1^\circ$ (característica de la zirconia monoclinica) en el intervalo de 0,8:1 a 12,5:1;
- 55 c.) impregnar la zirconia obtenida en la etapa b.) con un precursor de metal noble que comprende una solución de impregnación, en donde el metal noble se selecciona del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, rodio, osmio e iridio;
- 60 d.) secar la zirconia húmeda impregnada con metal noble a una temperatura de no más de 120 °C; y
- e.) calcinar la zirconia seca impregnada con metal noble a una temperatura en el intervalo de 400 a 650 °C

en donde el tratamiento mecanoquímico se selecciona del grupo que consiste en moler, comprimir, aplastar y triturar.

65

En la etapa a.) se puede proporcionar un precursor de zirconia en forma calcinada. Preferentemente, se proporciona un único precursor de zirconia. Puede usarse cualquier precursor de zirconia que pueda convertirse térmica y mecanoquímicamente en una dispersión de zirconia tetragonal y monoclinica.

5 En una modalidad, el precursor de zirconia es zirconia tetragonal. Durante la calcinación en la etapa a.) al menos parte de la zirconia tetragonal se puede convertir en zirconia monoclinica. En algunos casos, se crearán pequeños núcleos de zirconia monoclinica en la matriz tetragonal durante la etapa a.) que pueden no ser discernibles mediante la medición de DRX en polvo. En estos casos, un tratamiento mecanoquímico posterior como el que se logra durante el molido, la compresión, el aplastado o la trituración de la zirconia calcinada de la etapa (a) será suficiente para desencadenar una transformación de la zirconia en una matriz de zirconia tetragonal y monoclinica con la deseada y beneficiosa relación en peso de zirconia tetragonal a monoclinica.

10 Alternativamente, el precursor de zirconia puede ser zirconia amorfa o un precursor que comprende zirconio, que incluye hidróxido de zirconio. Sin intención de ligarse a ninguna teoría en particular, se cree que en el caso de una zirconia amorfa o un precursor que comprende zirconio, la zirconia amorfa o el precursor que comprende zirconio, durante la calcinación de la etapa (a), se convierte inicialmente en zirconia tetragonal y posteriormente parte de la zirconia tetragonal se convierte en zirconia monoclinica.

15 Por lo tanto, los precursores de zirconia para la preparación del tm-ZrO_2 de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, zirconia tetragonal, zirconia amorfa y precursores que comprenden zirconio, en donde los precursores adecuados que comprenden zirconio incluyen, pero no se limitan a, hidróxidos de zirconio y sales de hidróxido de zirconio, sales de hidróxido de zirconio, ZrOCl_2 , ZrCl_4 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, lactato de zirconio, alcóxidos de zirconio, acetato de zirconio, $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{CHCO}_2)_4$, carbonato de zirconio(IV), $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ y $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$.

20 El precursor de zirconia puede contener impurezas y otros elementos que están presentes de forma natural en los compuestos precursores o que se introducen involuntariamente durante el proceso de fabricación de zirconia. El grupo de posibles impurezas y elementos incluye, pero no se limita al grupo que consiste en compuestos de hafnio y silicio, por ejemplo, hafnia y silice.

25 La zirconia de la invención es una zirconia no modificada. La zirconia no modificada se define como una zirconia o un compuesto que contiene zirconio que no se ha modificado o mezclado con otro elemento o compuesto durante el proceso de fabricación del catalizador de oxidación de metano. La zirconia no modificada de esta invención no incluye zirconia sulfatada o zirconia modificada con tungsteno. Como se muestra en los Ejemplos, la zirconia modificada (es decir, zirconia sulfatada o modificada con tungsteno) se comporta pobremente en la oxidación de metano con respecto a la zirconia no modificada que comprende el catalizador de oxidación de metano de esta invención. La presencia de impurezas y otros elementos que están presentes de forma natural en los compuestos precursores de la zirconia, como el hafnio, o que se introducen de forma no intencionada o intencionada durante el proceso de fabricación de la zirconia, como el silicio o la silice, como se describió anteriormente, no hace que la zirconia sea una zirconia modificada.

30 Durante la etapa (a), el precursor de zirconia se calcina a una temperatura en el intervalo de 675 a 1050 °C. Aunque, dependiendo de la naturaleza del precursor utilizado, la zirconia tetragonal puede estar presente o se formará a temperaturas de calcinación superiores a 500 °C, puede producirse una conversión significativa, por ejemplo, de zirconia tetragonal en zirconia monoclinica a temperaturas de 675 °C y superiores. En algunos casos, la zirconia monoclinica no se forma durante esta etapa de calcinación, o al menos no a niveles detectables. Por otra parte, se obtiene zirconia monoclinica de predominante a casi pura tras la calcinación a temperaturas muy altas de 1100 °C y superiores. Preferentemente, el precursor de zirconia se calcina a una temperatura en el intervalo de 750 a 1050 °C y luego se trata mecanoquímicamente, porque el tm-ZrO_2 obtenido por estas etapas da como resultados catalizadores de oxidación de metano que tienen una relación en peso de zirconia tetragonal a monoclinica de acuerdo con la presente invención. Se encontró que los catalizadores obtenidos de este modo tenían una actividad de oxidación de metano mejorada. Incluso con mayor preferencia, el precursor de zirconia se calcina a una temperatura en el intervalo de 800 a 1025 °C y luego se trata mecanoquímicamente, porque el tm-ZrO_2 obtenido por estas etapas da como resultados catalizadores de oxidación de metano con una actividad de oxidación de metano incluso mejorada.

35 Se prefiere calcinar el precursor de zirconia durante al menos 30 minutos. El precursor de zirconia resultante comprende zirconia tetragonal y zirconia monoclinica (si la hubiera) en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica está en el intervalo de más de 31:1.

40 Después de la calcinación, la zirconia se trata mecanoquímicamente y la zirconia resultante en el catalizador de oxidación de metano comprende zirconia tetragonal y zirconia monoclinica en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica está en el intervalo de 1:1 a 31:1, Preferentemente en el intervalo de 2:1 a 31:1, incluso con mayor preferencia de 2:1 a 28:1, aún con mayor preferencia de 5:1 a 28:1, aún con mayor preferencia el intervalo de 10:1 a 27,5:1 y aún incluso con mayor preferencia en el intervalo de 15:1 a 25:1, pero aún con mayor preferencia, de 15:1 a 23:1. Los procesos de calcinación son bien conocidos en la técnica y la selección de la

temperatura y el tiempo de calcinación más adecuados dependerán de la elección del precursor de zirconia. Esta selección de condiciones de calcinación está dentro de las habilidades del experto en la técnica.

5 Cuando la relación en peso de zirconia tetragonal a monoclinica está dentro del intervalo proporcionado por la presente invención, la elección exacta del precursor de zirconia, el procedimiento de calcinación, la temperatura y el procedimiento de tratamiento mecanoquímico, que se utilicen para llegar a dicha relación en peso, tienen menos importancia.

10 La etapa de calcinación y tratamiento mecanoquímico del precursor de zirconia se realiza preferentemente en una atmósfera que contiene oxígeno, preferentemente aire.

15 En la etapa (c) del proceso, la zirconia obtenida en la etapa (b) se impregna con una solución de impregnación que comprende precursor de metal noble. Preferentemente, la solución de impregnación es una solución acuosa de impregnación que comprende un precursor de metal noble. La solución de impregnación que comprende precursor de metal noble puede comprender uno o más precursores de metales nobles, en donde el metal o los metales nobles se seleccionan del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, rodio, osmio e iridio. Con mayor preferencia, la solución de impregnación que comprende precursor de metal noble comprende uno o más metales nobles seleccionados del grupo que consiste en paladio, platino y rodio. Alternativamente, la impregnación de la etapa (c) comprende dos o más etapas de impregnación secuenciales con las mismas o diferentes soluciones de impregnación que comprenden precursores de metales nobles. El uso de diferentes soluciones de impregnación puede permitir una forma alternativa de lograr la impregnación de la zirconia con diferentes metales nobles. Se puede usar cualquier precursor de metal noble que sea soluble en la solución de impregnación. Los precursores de metales nobles de paladio, platino y rodio adecuados incluyen, pero no se limitan a, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{HCO}_3)_2$, acetilacetato de paladio(II), citrato de paladio(II), oxalato de paladio(II), K_2PdCl_4 , K_2PdCl_6 , $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$, PdO , $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$, $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, PtBr_2 , PtCl_2 , PtCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{CN})_2$, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$, PtO_2 , acetilacetato de platino(II), acetato de platino(II), Na_2PtCl_6 , K_2PtCl_6 , H_2PtCl_6 , K_2PtCl_4 , citrato de platino(II), oxalato de platino(II), RhCl_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, Rh_2O_3 , RhBr_3 , acetilacetato de rodio(II), citrato de rodio(II), oxalato de rodio(II) y $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$.

30 Puede ser ventajoso que la solución de impregnación comprenda al menos uno o más compuestos complejantes o quelantes de metales nobles en una relación molar de compuesto complejante o quelante a metal noble de 1:1 a 5:1. Los compuestos complejantes o quelantes adecuados incluyen, entre otros, ácido cítrico, sorbitol, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido etilendiaminotetraacético, ácido acético, éteres corona, biperidina, biperimidina, acetilacetona, etilidamina, fenantrolina, citrato trisódico, citrato de amonio, ácido láctico, ácido pantoico, ácido hidroxipirúvico, manitol, glucosa, fructosa, ácido hidroxibutírico y metilcelulosa. Se encontró que la adición de estos compuestos complejantes o quelantes de metales nobles, y en particular el ácido cítrico, a una solución de impregnación que comprende un precursor de paladio, puede conducir a una mayor actividad catalítica para la oxidación del metano.

40 Después de la impregnación, la zirconia húmeda impregnada con metal noble se seca en la etapa (d) a una temperatura de no más de 120 °C. Preferentemente, la zirconia húmeda impregnada con metal noble se seca en la etapa (d) durante un período de al menos 1 hora. La zirconia seca impregnada con metal noble se calcina posteriormente en la etapa (e) a una temperatura en el intervalo de 400 a 650 °C, preferentemente de 450 a 600 °C. Preferentemente, la zirconia impregnada seca se calcina en la etapa (e) durante un período de al menos 1 hora. La etapa de calcinación de la zirconia impregnada con metal noble se realiza preferentemente en una atmósfera que contiene oxígeno, preferentemente aire. Durante la calcinación en la etapa (e), al menos parte del metal noble se convertirá en óxidos de metal noble.

50 Puede ser ventajoso, antes de secar y posteriormente calcinar la zirconia impregnada con metal noble todavía húmeda en las etapas (d) y (e), dejar que la zirconia impregnada con metal noble húmeda envejezca durante un período de al menos 1 hora, preferentemente durante un período de 1 a 5 horas. Se ha encontrado que esta etapa de envejecimiento puede dar como resultado que el catalizador de oxidación de metano tenga una mayor actividad catalítica para la oxidación de metano.

55 Preferentemente, se proporciona una cantidad suficiente de metales nobles durante la impregnación para proporcionar un catalizador de oxidación de metano que esté en el intervalo de 0,5 a 15 % en peso de metal noble, basado en el peso combinado total de metal(es) noble(s) y el peso total del tm-ZrO_2 . Preferentemente, el catalizador de oxidación de metano obtenido de este modo comprende al menos 1 % en peso de metal noble, basado en el peso total combinado de metal(es) noble(s) y el peso total del tm-ZrO_2 .

60 El catalizador de oxidación de metano se puede preparar en forma de partículas, específicamente partículas con un tamaño en el intervalo de 0,1 a 500 μm . Dependiendo del tipo de precursor de zirconia usado, el precursor de zirconia puede moldearse en partículas de un tamaño de partícula deseado antes de la etapa (b) o alternativamente la zirconia obtenida en la etapa (b) puede moldearse en partículas de un tamaño de partícula deseado. Los métodos adecuados para preparar la zirconia o las partículas precursoras de zirconia de un tamaño de partícula deseado incluyen, pero no se limitan a: molido en húmedo, trituración en húmedo, trituración en seco, agitación, tratamiento

térmico, precipitación o secado por pulverización. Estas partículas de zirconia tienen un área superficial alta, lo que permite una distribución mejorada del metal noble sobre la zirconia, lo que es beneficioso para la actividad de oxidación del metano del catalizador final. Se ha encontrado que algunos métodos para reducir el tamaño de partícula de las partículas de zirconia o precursoras de zirconia pueden provocar un cambio en la composición de la fase de zirconia cristalográfica, es decir, un cambio en la relación en peso de la zirconia, de zirconia tetragonal a monoclinica. En particular, se ha observado que cuando se utilizan métodos tales como moler en húmedo, triturar en húmedo o triturar en seco, la zirconia tetragonal que estaba presente después de la calcinación previa a temperaturas elevadas podría transformarse parcialmente en zirconia monoclinica. En este caso, la relación en peso de zirconia tetragonal a monoclinica en el tm-ZrO_2 podría reducirse ligeramente. Sin intentar estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que esta formación adicional de zirconia monoclinica es causada por la aparición de aumentos localizados en la temperatura causados por la fricción entre las partículas y/o, en general, por el impacto energético en las partículas del proceso de triturado en la estructura cristalina de la zirconia tetragonal. Este aumento de temperatura puede dar como resultado localmente una pequeña conversión térmica adicional de zirconia tetragonal a monoclinica.

El catalizador preparado mediante el método de la invención se puede preparar en cualquier forma o tamaño adecuados, incluyendo, pero sin limitarse a, partículas, polvos, extruidos, anillos, gránulos, comprimidos o monolitos mencionados anteriormente. El catalizador de oxidación de metano puede depositarse sobre un sustrato en forma de capa, película o revestimiento. En una modalidad preferida, el proceso para preparar el catalizador de oxidación de metano de acuerdo con la invención comprende depositar la zirconia impregnada con metal noble después de la calcinación en la etapa (e) en forma de una capa, película o revestimiento sobre un sustrato monolítico cerámico o metálico. En una modalidad igualmente preferida, el proceso de preparación del catalizador de oxidación de metano de acuerdo con la invención comprende depositar la zirconia obtenida en la etapa (b) en forma de capa, película o revestimiento sobre un sustrato monolítico cerámico o metálico y posteriormente impregnar y tratar la zirconia depositada sobre el sustrato monolítico de acuerdo con las etapas (c) a (e). Los monolitos cerámicos o metálicos adecuados se describieron anteriormente en la presente descripción. La zirconia o zirconia impregnada se deposita preferentemente al poner en contacto el monolito con una suspensión de zirconia, es decir preferentemente partículas de zirconia acuosa o impregnada, específicamente partículas con un tamaño en el intervalo de 0,1 a 500 μm . Preferentemente, la zirconia impregnada con metal noble obtenida en la etapa (e) o la zirconia obtenida en la etapa (b) se depositan sobre el monolito cerámico o metálico mediante una etapa de revestimiento de lavado. Típicamente, la zirconia impregnada con metal noble obtenida en la etapa (e) o la zirconia obtenida en la etapa (b) se proporcionan en forma de suspensión a la etapa de revestimiento de lavado. En la etapa de revestimiento de lavado, las partículas de zirconia o zirconia impregnada con metales nobles se suspenden en la suspensión de revestimiento de lavado antes de la aplicación al sustrato monolítico. El revestimiento de lavado del sustrato da como resultado el depósito de una capa delgada de partículas de zirconia o partículas de zirconia impregnadas de metales nobles sobre la superficie de los canales de poros del sustrato monolítico, lo que a su vez maximiza la superficie catalíticamente activa del catalizador disponible para la oxidación del metano. Cuando la zirconia impregnada con metal noble obtenida en la etapa (e) o la zirconia obtenida en la etapa (b) se depositan sobre el sustrato monolítico cerámico o metálico mediante una etapa de revestimiento de lavado, el tamaño de partícula preferido de las partículas de la zirconia o la zirconia impregnada con metal noble en el revestimiento de lavado está en el intervalo de 0,1 a 50 μm , con mayor preferencia de 0,1 a 20 μm , según se determine por dispersión de luz. Si el tamaño de partícula de la zirconia es demasiado grande, la suspensión del revestimiento de lavado se puede someter a molienda en húmedo para reducir el tamaño de partícula de la zirconia o de las partículas de zirconia impregnadas y llevarlas a tamaños en el intervalo mencionado anteriormente.

En una modalidad, el proceso para preparar un catalizador de oxidación de metano comprende, seguido de la etapa (b) pero antes de la etapa (c):

- (i) preparar una suspensión acuosa de zirconia que contiene el intervalo de 10 a 65 % en peso de zirconia basado en el peso de la suspensión total;
- (ii) añadir un ácido a la suspensión acuosa de partículas de zirconia para ajustar el pH de la suspensión a un pH en el intervalo de 3 a 6, preferiblemente de 3,5 a 4,5;
- (iii) moler en húmedo la suspensión acuosa de partículas de zirconia hasta que la suspensión comprenda partículas de zirconia de un tamaño de partícula medio por volumen máximo de 20 μm , determinado por dispersión de luz y, opcionalmente, reajustar el pH de la suspensión molida con un ácido para mantenerla en el intervalo de 3 a 6, preferentemente de 3,5 a 4,5;
- (iv) revestir con una capa de lavado de la suspensión obtenida en la etapa (iii) la superficie de un sustrato monolítico cerámico o metálico; y
- (v) secar el sustrato monolítico metálico o cerámico con revestimiento de lavado a una temperatura de no más de 120 °C durante un período de al menos 1 hora.

En la etapa siguiente (c), el sustrato monolítico metálico o cerámico con revestimiento de lavado, y en particular la zirconia en el revestimiento de lavado, se impregna con la solución de impregnación que comprende precursor de metal noble, después de lo cual se seca y calienta de acuerdo con la etapa (d) y (e) para producir el catalizador de oxidación de metano terminado. Opcionalmente, el sustrato monolítico metálico o cerámico con revestimiento de lavado de la etapa (v) se calienta a una temperatura en el intervalo de 400 a 650 °C, preferentemente de 450 a

600 °C, durante un período de al menos 1 hora antes de la impregnación con la solución de impregnación de metales nobles.

5 En una modalidad alternativa, las etapas (i) al (v) se llevan a cabo después de la etapa (e) mediante el uso de la zirconia impregnada con metal noble para preparar la suspensión acuosa en la etapa (i). En este caso, la etapa (v) va seguida de una calcinación del sustrato monolítico metálico o cerámico con revestimiento de lavado y seco a una temperatura en el intervalo de 450 a 650 °C, preferentemente de 450 a 600 °C, durante un período de al menos 1 hora para producir el catalizador de oxidación de metano terminado.

10 La etapa de revestimiento de lavado se puede realizar mediante el uso de cualquier procedimiento de revestimiento de lavado adecuado, que incluye, entre otros, (1) sumergir el sustrato monolítico en la suspensión, (2) verter la suspensión sobre el sustrato monolítico o (3) forzar la suspensión a través de los canales de poros del sustrato monolítico.

15 Opcionalmente, se puede añadir un material aglutinante a la suspensión de partículas de zirconia antes de la etapa (iii), en el intervalo de 5 a 20 % en peso, basado en el peso de la zirconia. Además, opcionalmente, en la suspensión preparada en la etapa (i) se puede añadir un compuesto modificador de la viscosidad a la suspensión de partículas de zirconia antes de la etapa (iii), en el intervalo de 1 a 20 % en peso, basado en el peso de la zirconia. Los compuestos modificadores de la viscosidad adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido acético, ácido cítrico, metilcelulosa, quitina, almidón, glucosa y fructosa.

20 Se puede usar alúmina o zirconia como aglutinante, pero la cantidad de alúmina o zirconia introducidas como aglutinantes en el catalizador debe limitarse a menos del 20 % en peso, basado en el peso del catalizador de oxidación de metano. Si se usa, la cantidad de alúmina o zirconia debe estar en el intervalo de 1 % en peso a 20 % en peso, preferentemente en el intervalo de 2 % en peso a 10 % en peso.

30 Preferentemente, la zirconia, con exclusión de cualquier zirconia añadida como aglutinante, se reviste sobre el sustrato monolítico en el intervalo de 50 a 400 kg, con mayor preferencia de 75 a 300 kg, por m³ de sustrato monolítico. Preferentemente, durante la impregnación con el metal noble que comprende la solución de impregnación, una cantidad de precursor de metal noble es absorbido o depositado sobre la zirconia para obtener el catalizador final que comprende el intervalo de 1 a 16 kg de metal noble por m³ de sustrato monolítico, con mayor preferencia el intervalo de 1 a 8 kg de metal noble por m³ de sustrato monolítico.

35 El catalizador preparado mediante el método de la invención se puede utilizar en un método de oxidación de metano. Este método comprende poner en contacto una corriente de gas que comprende metano con un catalizador preparado por el método de la invención, como se describe en la presente, en presencia de oxígeno y oxidar al menos parte del metano en la corriente de gas a dióxido de carbono y agua. En cierto caso, la corriente de gas que comprende metano es un gas de escape de un motor alimentado con gas natural. El motor alimentado con gas natural puede ser alimentado por un combustible que comprende gas natural a presión atmosférica, gas natural comprimido, gas natural licuado o una combinación de los mismos. En un aspecto particular, el motor alimentado por gas natural es alimentado por gas natural comprimido o gas natural licuado. El combustible de gas natural podría encenderse con chispas o con diésel. Alternativamente, el motor de gas natural se alimenta con una mezcla de gas natural y uno o más combustibles de hidrocarburos, incluidos, entre otros, gasolina, queroseno, diésel o gasoil, en particular una mezcla de gas natural comprimido o gas natural licuado con diésel o gasoil. En otra alternativa, el motor alimentado con gas natural puede ser alimentado por gas natural o por un combustible de hidrocarburo.

50 Se contempla cualquier motor de gas natural. Los ejemplos de motores alimentados con gas natural incluyen motores de transporte de servicio pesado, como los que se utilizan en las industrias de camiones, minería, marina y ferroviaria. Otros ejemplos de motores alimentados con gas natural incluyen motores de servicio estacionarios, tales como compresores de gas natural, turbinas de gas y motores de servicio de centrales eléctricas. Los motores alimentados con gas natural pueden funcionar alternativamente en modos de combustión pobre en combustible o rico en combustible. El modo de combustión pobre en combustible se refiere al funcionamiento del motor en donde el combustible se quema con un exceso de aire, es decir, oxígeno. Por ejemplo, en el modo de combustión pobre en combustible, se pueden proporcionar moléculas de oxígeno y moléculas de metano al motor de gas natural en una relación molar de oxígeno a moléculas de metano (también conocida como relación O₂:CH₄) de hasta 100:1. El modo de combustión rico en combustible, como se usa en la presente descripción, significa mantener, aproximadamente, una relación estequiométrica de moléculas de oxígeno a moléculas de hidrocarburos, es decir, una relación O₂:CH₄, de 2. Preferentemente, el motor alimentado por gas natural se hace funcionar en un modo de combustión pobre en combustible. Al hacer funcionar el motor alimentado con gas natural en un modo pobre en combustible, al menos parte, preferentemente todo, del oxígeno requerido para oxidar el metano en el gas de escape se proporciona como parte del gas de escape.

65 El método para oxidar el metano se puede utilizar con un gas de escape que contenga una concentración de metano menor o igual a 10 000 ppm en volumen (ppmv), preferentemente en el intervalo de 25 ppmv a 10 000 ppmv, con mayor preferencia de 50 a 5000 ppmv, e incluso con mayor preferencia de 100 a 3000 ppmv.

Preferentemente, el metano y el oxígeno se ponen en contacto con el catalizador de oxidación de metano en una relación $O_2:CH_4$ de al menos 2:1, con mayor preferencia de al menos 10:1, incluso con mayor preferencia de al menos 30:1, aún con mayor preferencia de al menos 50:1, aún con mayor preferencia de al menos 100:1. Preferentemente, el metano y el oxígeno se ponen en contacto con el catalizador de oxidación de metano en una relación $O_2:CH_4$ en el intervalo de 2:1 a 200:1, con mayor preferencia de 10:1 a 200:1, incluso con mayor preferencia de 30:1 a 200:1, aún con mayor preferencia de 50:1 a 200:1, y aún con mayor preferencia si es de 100:1 a 200:1.

Preferentemente, el metano y el oxígeno se ponen en contacto con el catalizador de oxidación de metano a una temperatura en el intervalo de 120 a 650 °C, con mayor preferencia de 250 a 650 °C, aún con mayor preferencia de 300 a 600 °C.

El oxígeno utilizado para oxidar el metano puede proporcionarse como parte de la corriente de gas que comprende metano, por ejemplo, el gas de escape, y/o de una fuente externa, tal como aire, aire enriquecido con oxígeno, oxígeno puro o mezclas de oxígeno con uno o más de otros gases, preferentemente inertes. Opcionalmente, cuando parte o todo el oxígeno proviene de una fuente distinta a la de un gas de escape, puede ser ventajoso precalentar el oxígeno antes de ponerlo en contacto con el metano.

La corriente de gas que comprende metano puede comprender además agua en un intervalo de 0 a 20 % en volumen, preferentemente de 8 a 15 % en volumen.

La corriente de gas que comprende metano puede comprender además de 0 a 50 ppm en volumen de SO_2 , preferentemente de 0 a 30 ppm en volumen de SO_2 . Los expertos en la técnica conocen la capacidad del azufre para desactivar catalizadores de metales nobles. Para reducir la desactivación del catalizador por el azufre, el método de acuerdo con la invención puede por lo tanto incluir el poner en contacto la corriente de gas que comprende metano con un absorbente de SO_2 , antes de poner en contacto el catalizador de oxidación de metano, para eliminar al menos parte del SO_2 de la corriente de gas que comprende metano.

En una aplicación particular, la etapa de poner en contacto una corriente que comprende metano con el catalizador de oxidación de metano se produce a una velocidad espacial de gas de corriente por horas (VEGH) en el intervalo de 10 000 a 120 000 h^{-1} , preferentemente de 20 000 a 100 000 h^{-1} .

En una aplicación específica, el método de oxidación del metano da como resultado que al menos el 50 % en volumen de metano en la corriente de gas de escape se oxide a una temperatura igual o inferior a 450 °C, preferentemente 405 °C, con mayor preferencia 400 °C, aún con mayor preferencia 395 °C, y aún con mayor preferencia 390 °C.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la invención, que está definida en las reivindicaciones adjuntas.

Se utilizaron los siguientes procedimientos de prueba:

Procedimientos de prueba

Prueba de Evaluación del Rendimiento del Catalizador

Las mediciones de la actividad de oxidación del metano del catalizador se realizaron en un equipo de prueba de catalizador de alto rendimiento en paralelo totalmente automatizado con 48 reactores de lecho fijo (cada reactor con un volumen total de 1 mL) hechos de acero inoxidable. Los catalizadores se probaron mediante el uso de composiciones de gases de escape simuladas y condiciones de funcionamiento similares a las de los motores alimentados con gas natural que funcionan con un excedente de oxígeno (pobre en combustible). Las condiciones utilizadas para la prueba se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Intervalo de temperatura	375-550 °C
Presión	Ambiente
Composición de los gases de escape	2000 ppmv CH ₄ , 1000 ppmv CO, 150 ppmv NO, 7,5 % vol CO ₂ , 6 % vol O ₂ , 15 % vol H ₂ O, balance N ₂
VEGH	50 000 h ⁻¹
Masa del catalizador	0,2 g
Fracción de tamaño de partícula de catalizador	315-500 µm

Se utilizó una fracción tamizada de los catalizadores con tamaños de partícula de 315-500 µm para la prueba de rendimiento catalítico. Para la carga del reactor, la masa de catalizador deseada se diluyó con un material inerte (corindón) de la misma fracción de tamaño de partícula hasta un volumen total del reactor de 1 mL. Esto se hizo para imitar un catalizador de oxidación de metano proporcionado sobre un sustrato monolítico con una deposición de 200 g de revestimiento de lavado de catalizador de oxidación de metano por litro de volumen de catalizador (incluido el sustrato monolítico).

Los valores de T₅₀(CH₄) (requerimiento de temperatura para una conversión de 50 % en volumen de CH₄ después de > 100 h de tiempo en funcionamiento) se utilizaron como criterios para la evaluación de la actividad de oxidación del metano. La comparación de la actividad de oxidación del metano se realizó a niveles de carga de metales nobles iguales (4 % en peso) para todos los catalizadores. Se determinó que la conversión de CO durante estas pruebas era del 100 % para todos los materiales catalíticos probados en el intervalo de temperatura descrito en la Tabla 1.

Análisis cuantitativo de la composición de las fases cristalinas tetragonal y monoclinica de ZrO₂

El análisis de fases cristalográficas de DRX de polvo de materiales catalíticos basados en zirconia se realizó en un sistema de difracción de rayos X Bruker D8 Advance (software Diffrac.EVA, geometría Bragg-Brentano; detector LYNXEYE XE de alta resolución; radiación Cu Kα (λ = 1,5406 Å) en el intervalo 2θ de 5° a 140°; pasos de 1°; velocidad de barrido 0,02°/s; radio del goniómetro 28 cm; filtro de Ni; potencia aplicada 40 kV/40 mA).

El análisis de fase cuantitativa se realizó para los patrones de difracción de las muestras mediante el uso del paquete de software TOPAS (Versión 4.2) disponible por la empresa Bruker. Se utilizaron materiales de referencia para la identificación de picos [zirconia tetragonal (00-050-1089) / zirconia monoclinica (00-037-1484) / óxido de paladio (00-041-1107)]. Estos datos de materiales de referencia están disponibles en el paquete de software TOPAS. El análisis de fase cuantitativa se realizó mediante el uso de refinamiento asistido por software Rietveld. El refinamiento se realizó mediante el ajuste de mínimos cuadrados de un patrón de difracción de polvo teórico contra el patrón de difracción de polvo medido. El ajuste incluyó un ajuste de polinomio de Chebychev y una función de ajuste de perfil de Pearson VII mientras que los parámetros reticulares y de tamaños de cristallitos se mantuvieron abiertos. Para cada patrón de difracción de polvo ajustado, se verificó la presencia de zirconia tetragonal, zirconia monoclinica y óxido de paladio. El método de cuantificación dio como resultado el contenido de fase en peso que se utilizó para el cálculo de la relación de fase en peso al dividir el contenido de fase de zirconia tetragonal por el contenido de fase de zirconia monoclinica. Alternativamente, la relación de fase de zirconia tetragonal a monoclinica podría determinarse como una relación de intensidades de señal en 2θ = 30,1° característica para la fase de zirconia tetragonal y en 2θ = 28,1° característica para la fase de zirconia monoclinica.

Muestras y preparación de muestras

Se prepararon varias muestras de catalizador de oxidación de metano en apoyo de la presente invención.

Muestra 1 (t-ZrO₂ preparado mediante calcinación de hidróxido de zirconio amorfo)

Se calcinó 10 g de un polvo de hidróxido de zirconio con un tamaño de partícula promedio de 5,5 µm, con pérdida de ignición (LOI), según se determinó en aire a 600 °C, de 33,2 % en peso, y una estructura de fase cristalográfica amorfa, en un flujo de aire con 5 °C/min de velocidad de calentamiento a una temperatura de 850 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas.

Muestra 1A (tm-ZrO₂)

Para la preparación de tm-ZrO₂, se colocó una cantidad de 2,5 g de Muestra 1 en una prensa hidráulica (Maassen MP250, diámetro interior 13 mm) y se sometió a tratamiento mecanoquímico presionándola a 10 t durante 30 segundos. La tableta resultante se trituró y tamizó para obtener una fracción de partículas de tm-ZrO₂ con tamaños de partículas en el intervalo de 315-500 µm.

Muestra 1B (catalizador de Pd/tm-ZrO₂ preparado por el método de la invención)

Para la preparación del catalizador de Pd/tm-ZrO₂, se impregnó una cantidad de 2 g de Muestra 1A con 0,213 mL de una solución acuosa de Pd (NO₃)₂ que contenía HNO₃ (concentración de Pd 3,651 mol/L) diluida con 0,287 mL de agua desionizada (DI) antes de la impregnación para igualar el volumen de poros de la zirconia. La muestra húmeda impregnada se envejeció posteriormente durante 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente y se secó durante 16 horas a 80 °C en un horno de secado. Posteriormente, la muestra de catalizador preparada se colocó en un horno y se calcinó en un flujo de aire a velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 600 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas. Se determinó que el contenido de Pd en el catalizador final de Pd/tm-ZrO₂ era 4 % en peso, basado en la muestra de catalizador completa.

10 Muestra Comparativa 4 (t-ZrO₂)

Un polvo de zirconia tetragonal (Saint-Gobain, ID # SZ61152, 3 mm de diámetro, lote # 2005820395) se trituró y tamizó para obtener una fracción con tamaños de partículas en el intervalo de 315-500 µm. A continuación, el polvo resultante se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 650 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas.

Muestra comparativa 4A (catalizador Pd/t-ZrO₂)

Se preparó un catalizador de oxidación de metano mediante el uso de 3 g de zirconia de Muestra 4, que se impregnó con 1,164 mL de una solución acuosa de Pd (NO₃)₂ que contenía HNO₃ (concentración de Pd 1 mol/L) y que se diluyó con 0,636 mL de agua DI antes de la impregnación. La muestra impregnada se envejeció durante 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente y se secó durante 16 horas a 80 °C en un horno de secado. Posteriormente, la muestra de catalizador se colocó en un horno y se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 600 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas. Se determinó que el contenido de Pd en la muestra del catalizador final era de 4 % en peso, basado en la muestra de catalizador completa.

Muestra Comparativa 5 (m-ZrO₂)

30 Un polvo de zirconio monoclinico (Saint-Gobain, ID # SZ31164, 3,175 mm de diámetro, lote # SN2004910029) se trituró y tamizó para obtener una fracción con tamaños de partículas en el intervalo de 315-500 µm. El polvo resultante se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 650 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas.

35 Ejemplo Comparativo 5A (catalizador de Pd/m-ZrO₂)

Se impregnó una cantidad de 3 g de Muestra Comparativa 5 con 1,162 mL de una solución acuosa de Pd (NO₃)₂ que contenía HNO₃ (concentración de Pd 1 mol/L) que se diluyó con 1,238 mL de agua DI antes de la impregnación. A continuación, la muestra impregnada se envejeció durante 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente y se secó durante 16 horas a 80 °C en un horno de secado. Posteriormente, la muestra de catalizador se colocó en un horno y se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 600 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas. Se determinó que el contenido de Pd de la muestra de catalizador final era de 4 % en peso, basado en la muestra de catalizador completa.

45 Muestra Comparativa 6 (gamma-Al₂O₃)

Se trituró y tamizó una muestra de extruido de alúmina (Saint-Gobain, ID # SA 6175, 1,59 mm de diámetro, lote # 9608006) para obtener una fracción con tamaños de partículas en el intervalo de 315-500 µm. A continuación, el polvo resultante se calcinó en aire a 650 °C durante 12 h.

50 Muestra Comparativa 6A (catalizador de Pd/Al₂O₃)

Se impregnó una cantidad de 50 g de la gamma-alúmina de la Muestra 6 con una solución de 18,78 mL de HNO₃ acuoso que contenía Pd (NO₃)₂ (conc. 1 mol/L) que se diluyó con 31,22 mL de agua DI antes de la impregnación. La muestra de catalizador húmedo impregnado se envejeció posteriormente durante 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente y se secó durante 16 horas a 80 °C en un horno de secado. Posteriormente, la muestra de catalizador seca se calcinó en un flujo de aire de calentamiento de 5 °C/min a 600 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas. Se encontró que el contenido de Pd obtenido en la muestra de catalizador de la técnica anterior era 4 % en peso, basado en la muestra de catalizador completa.

60 Muestra Comparativa 7 (catalizador PdPt/gamma-Al₂O₃)

Una muestra de extruido de alúmina (Saint-Gobain, ID # SA 6175, 1,59 mm de diámetro, lote # 9608006) se trituró y tamizó para obtener una fracción con tamaños de partículas en el intervalo de 315-500 µm. El polvo resultante se calcinó en aire a 650 °C durante 12 h. Para la impregnación con metal noble, se impregnaron 3 g de la fracción de alúmina con una solución que contenía 0,97 mL de HNO₃ acuoso que contenía Pd (NO₃)₂ (conc. 1 mol/L) y 0,22 mL

de HNO₃ acuoso que contenía Pt (NO₃)₂ (conc. 0,5 mol/L) que se diluyó con 0,62 mL de agua DI antes de la impregnación. La muestra de catalizador húmedo obtenida se envejeció durante 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente y se secó durante 16 horas a 80 °C en un horno de secado. Posteriormente, el catalizador se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 600 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas. Se encontró que el contenido total de metal noble (Pd y Pt) del catalizador final era de 4 % en peso; 3,6 % en peso de Pd y 0,4 % en peso de Pt, basado en la muestra de catalizador completa.

Muestra Comparativa 8 (t-ZrO₂ y m-ZrO₂ físicamente mezclados)

Un polvo de zirconia tetragonal (Saint-Gobain, ID # SZ61152, 3 mm de diámetro, lote # 2005820395) se trituró y tamizó para obtener una fracción con tamaños de partículas de 315-500 µm. Luego, el polvo resultante se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 650 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas para obtener zirconia que solo mostraba reflejos de DRX pertenecientes a t-ZrO₂ (polvo de zirconia A). Un polvo de zirconia monoclinica (Saint-Gobain, ID # SZ31164, 3,175 mm de diámetro, lote # SN2004910029) se trituró y tamizó para obtener una fracción con tamaños de partículas de 315-500 µm. El polvo resultante se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 650 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas para obtener una zirconia que exhibía reflejos de DRX en polvo pertenecientes a m-ZrO₂ puro (polvo de zirconia B). Ambos polvos de zirconia se mezclaron para preparar una mezcla física que contenía una relación de 95 % en peso (t-ZrO₂, polvo de zirconia A) y 5 % en peso (m-ZrO₂, polvo de zirconia B), equivalente a una relación en peso de tetragonal a monoclinica de 19:1.

Muestra Comparativa 8A (catalizador Pd/mezcla física t-ZrO₂/m-ZrO₂)

Se impregnó una cantidad de 1,5 g del polvo tm-ZrO₂ físicamente mezclado de la Muestra Comparativa 7 con 0,582 mL de una solución acuosa de Pd (NO₃)₂ que contenía HNO₃ (concentración de Pd 1 mol/L). Antes de la impregnación, la solución de Pd (NO₃)₂ anterior se diluyó con 0,093 mL de agua DI. La muestra de catalizador húmedo se envejeció posteriormente durante 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente y luego se secó durante 16 horas a 80 °C en un horno de secado. Posteriormente, la muestra de catalizador seca se colocó en un horno y se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 600 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas. Se determinó que el contenido de Pd del catalizador final era de 4 % en peso, basado en la muestra de catalizador completa de la invención.

Muestra Comparativa 9 (t-ZrO₂-S)

Se trituró y tamizó un polvo de zirconia tetragonal modificada con azufre (Saint-Gobain, ID # SZ61192, 3 mm de diámetro, lote # 2013820069) para obtener una fracción con tamaños de partículas en el intervalo de 315-500 µm. El polvo resultante se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 650 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas.

Muestra Comparativa 9A (catalizador Pd/t-ZrO₂-S)

Se impregnó una cantidad de 3 g de Muestra Comparativa 9 con 1,163 mL de una solución acuosa de HNO₃ que contenía Pd (NO₃)₂ (concentración de Pd 1 mol/L) que se diluyó con 0,036 mL de agua DI antes de la impregnación. La muestra t-ZrO₂-S impregnada se envejeció durante 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente y se secó durante 16 horas a 80 °C en un horno de secado. Posteriormente, la muestra de catalizador se colocó en un horno y se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 600 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas. El contenido de Pd de la muestra de catalizador final Pd/t-ZrO₂-S se determinó que era 4 % en peso, basado en toda la muestra de catalizador.

Muestra Comparativa 10 (t-ZrO₂-W)

Se trituró y tamizó un polvo de zirconia tetragonal modificada con tungsteno (Saint-Gobain, ID # SZ61143, 3 mm de diámetro, lote # 2014820006) para obtener una fracción con tamaños de partículas en el intervalo de 315-500 µm. El polvo resultante se calcinó en un flujo de aire a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 650 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas.

Muestra Comparativa 10A (catalizador Pd/t-ZrO₂-W)

Se impregnó una cantidad de 3 g de Muestra Comparativa 10 con 0,580 mL de una solución acuosa de HNO₃ que contenía Pd (NO₃)₂ (concentración de Pd 1 mol/L) que se diluyó con 0,560 mL de agua DI antes de la impregnación. A continuación, la muestra impregnada se envejeció durante 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente y se secó durante 16 horas a 80 °C en un horno de secado. Posteriormente, la muestra se impregnó por segunda vez con 0,580 mL de una solución acuosa de HNO₃ que contenía Pd (NO₃)₂ (concentración de Pd 1 mol/L) que se diluyó con 0,560 mL de agua DI antes de la impregnación. A continuación, la muestra impregnada se envejeció durante 3 horas en un recipiente cerrado a temperatura ambiente y se secó durante 16 horas a 80 °C en un horno de secado. Finalmente, la muestra de catalizador se colocó en un horno y se calcinó en un flujo de aire a

una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 600 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 12 horas. El contenido de Pd de la muestra de catalizador final de Pd/t-ZrO₂-W se determinó que era 4 % en peso, basado en toda la muestra de catalizador.

5 Resultados

El análisis de los patrones de DRX en polvo para las diferentes muestras de esta invención (Muestra 1A de catalizador) y de la técnica anterior (Muestras Comparativas 4A y 5A de catalizador) dio como resultado la determinación de las siguientes proporciones de fases cristalográficas tetragonales y monoclinicas (ver Tabla 2):

10

Tabla 2

Muestra	Relación en peso de ZrO ₂ tetragonal/monoclínico
1A	2,3: 1
4A	37,2: 1
5A	100 % m-ZrO ₂

15

La Tabla 3 muestra los valores de T₅₀(CH₄) del catalizador basado en zirconia Muestra 1B y del catalizador comparativo Muestras 4A y 5A. La Tabla 3 muestra además el valor de T₅₀(CH₄) para el catalizador basado en alúmina de la Muestra Comparativa 6A.

20

Tabla 3

muestra	T ₅₀ (CH ₄) [°C]
1B	402
4A*	404
5A*	413
6A*	479
*Muestras Comparativas	

25

30

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un catalizador de oxidación de metano que comprende las siguientes etapas:
- 5 a.) calcinar un precursor de zirconia no modificada a una temperatura en el intervalo de 675 a 1050 °C para obtener de este modo zirconia tetragonal en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica, si hay alguna presente, es superior a 31:1, y en donde el precursor de zirconia no modificada es zirconia o un compuesto que comprende zirconio que no se ha modificado o mezclado con otro elemento o compuesto durante el proceso de fabricación del catalizador de oxidación de metano y en donde el precursor de zirconia no modificada no está sulfatado y no es modificado con tungsteno;
- 10 b.) realizar un tratamiento mecanoquímico a la zirconia obtenida de la etapa a.) para obtener de este modo zirconia que comprende zirconia tetragonal y zirconia monoclinica, en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica está en el intervalo de 1:1 a 31:1, en donde la relación en peso de zirconia tetragonal a zirconia monoclinica en el intervalo de 1:1 a 31:1 corresponde a una relación de intensidad de señal de DRX de intensidad de señal a $2\theta = 30,1^\circ$ (característica de la zirconia tetragonal) a la intensidad de señal a $2\theta = 28,1^\circ$ (característica de la zirconia monoclinica) en el intervalo de 0,8:1 a 12,5:1;
- 15 c.) impregnar la zirconia obtenida en la etapa b.) con una solución de impregnación que comprende precursor de metal noble, en donde el metal noble se selecciona del grupo que consiste en paladio, platino, rutenio, rodio, osmio e iridio;
- 20 d.) secar la zirconia húmeda impregnada con metal noble a una temperatura de no más de 120 °C; y e.) calcinar la zirconia seca impregnada con metal noble a una temperatura en el intervalo de 400 a 650 °C
- 25 en donde el tratamiento mecanoquímico se selecciona del grupo que consiste en moler, comprimir, aplastar y triturar.
2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además depositar la zirconia impregnada con metal noble después de la calcinación en la etapa (e) en forma de una capa, película o revestimiento sobre un sustrato monolítico cerámico o metálico.
- 30 3. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además depositar la zirconia obtenida en la etapa (b) en forma de una capa, película o revestimiento sobre un sustrato monolítico cerámico o metálico y posteriormente impregnar y tratar la zirconia depositada de acuerdo con las etapas (c) a (e).
- 35 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la zirconia impregnada obtenida en la etapa (e) o la zirconia obtenida en la etapa (b) se deposita sobre el monolito cerámico o metálico mediante una etapa de revestimiento de lavado.
- 40 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la solución de impregnación comprende un precursor de metal noble seleccionado del grupo que consiste en compuestos de paladio, compuestos de platino, compuestos de rodio y mezclas de los mismos.
- 45 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la solución de impregnación comprende al menos uno o más compuestos complejantes o quelantes de metales nobles en una relación molar de los compuestos complejantes o quelantes a metal noble de 1:1 a 5:1.
- 50 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la calcinación en la etapa a.) se realiza a una temperatura en el intervalo de 800 a 1025 °C.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la zirconia monoclinica está presente como una dispersión de zirconia monoclinica en la zirconia tetragonal.
- 55 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde la zirconia se deposita sobre un sustrato monolítico cerámico o metálico que comprende canales de poros, lo que define una superficie interior de canal de poro, y en donde la zirconia se deposita en forma de un revestimiento, revestimiento de lavado o película de un espesor en el intervalo de 10 a 250 μm en la superficie interior de canal de poro.
- 60 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la zirconia seca impregnada con metal noble comprende en el intervalo de 0,5 a 15 % en peso de metales nobles totales, basado en el peso total del (de los) metal(es) noble(s) y zirconia tetragonal y monoclinica.