

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 920 475**

51 Int. Cl.:

B01J 37/08 (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B05D 1/00 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
F01N 3/022 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2016** **PCT/EP2016/077987**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.06.2017** **WO17089219**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2016** **E 16798693 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2022** **EP 3380233**

54 Título: **Método de preparación de un catalizador monolítico para reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno**

30 Prioridad:

27.11.2015 DK 201500758

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

04.08.2022

73 Titular/es:

UMICORE AG & CO. KG (100.0%)
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang, DE

72 Inventor/es:

HØJ, JAKOB WEILAND y
VISTISEN, PETER ØSTERGAARD

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 920 475 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).

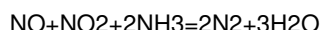
DESCRIPCIÓN

Método de preparación de un catalizador monolítico para reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno

- 5 La invención se refiere a catalizadores estructurados monolíticos para la eliminación de óxidos de nitrógeno, NOx, de gases de escape o gases de combustión de fuentes estacionarias o de automóviles.

Los métodos para eliminar óxidos de nitrógeno de fuentes estacionarias o de automóviles por medio del procedimiento de reducción catalítica selectiva (SCR) son bien conocidos en la técnica.

- 10 En el procedimiento de SCR, el contenido de NOx en el gas de combustión o de escape puede eliminarse o reducirse sustancialmente mediante la conversión de NOx en nitrógeno libre con un agente reductor normalmente amoníaco en presencia de un catalizador mediante las siguientes reacciones:



20 Los componentes catalíticamente activos de las composiciones de catalizadores de SCR a base de vanadio consisten en pentóxido de vanadio y trióxido de tungsteno soportados en titania. Para su uso en la limpieza de gas, el catalizador se recubre sobre un sustrato monolítico, que consiste normalmente en monolitos cerámicos extruidos o fabricados de láminas corrugadas apiladas de material cerámico o fibras no tejidas que forman un monolito de tipo panel con una pluralidad de canales de flujo de gas paralelos. El documento CN 103 769 080 A describe el recubrimiento de un monolito con vanadio y titanio.

25 El recubrimiento de un sustrato monolítico o monolítico de tipo panel se realiza habitualmente mediante la captación de suspensión en el sustrato vertiendo la suspensión en los canales del sustrato monolítico, o sumergiendo el sustrato en un lado en la suspensión de recubrimiento y aplicando opcionalmente vacío en el lado opuesto.

30 Después de haberse recubierto con el recubrimiento, se seca el sustrato y finalmente se calcina para la activación de los componentes catalíticos en el recubrimiento.

35 Un problema con el recubrimiento y el secado del sustrato recubierto es que afecta a los gradientes de concentración de los componentes catalíticos, tanto a través del grosor de la capa de recubrimiento como a lo largo del eje de los canales en el monolito. Como tal, tiene un impacto potencial en la calidad del catalizador terminado.

40 En particular, los gradientes de concentración son desventajosos en los catalizadores de SCR a base de vanadio. La actividad catalítica en la reacción de SCR depende de la concentración de óxido de vanadio en la superficie catalítica activa del sustrato recubierto. Es decir, altas concentraciones de óxido de vanadio provocan una alta conversión de NOx a bajas temperaturas mientras baja conversión a altas temperaturas. Las concentraciones de óxido de vanadio bajas tienen el efecto opuesto.

45 Para obtener la conversión máxima de NOx, debe haber una distribución uniforme de la concentración de vanadio deseada para una aplicación de SCR de temperatura específica sobre toda la superficie del sustrato recubierto.

Tanto la gravedad como las fuerzas capilares provocan que el compuesto de vanadio se mueva sobre la superficie de la titania y provoca los gradientes de vanadio sobre la superficie.

50 Se sabe que los precursores de óxido de vanadio, por ejemplo, metavanadato de amonio se mueven rápidamente sobre la superficie de la titania. El arrastre capilar es provocado por una diferencia en la humedad. Cuando no están presentes otras fuerzas, el metavanadato de vanadio tiende a distribuirse uniformemente sobre la superficie de la titania, ya que esto es el mínimo energético.

55 Se ha hallado que las condiciones de secado que proporcionan una velocidad de secado relativamente baja reducen mucho la formación de gradientes de concentración en el recubrimiento.

60 De manera adicional, los gradientes de concentración del catalizador a lo largo de los microporos en el recubrimiento pueden reducirse cuando se seca el recubrimiento impregnado parcial o completamente por medio de aplicaciones de microondas o de onda larga.

65 De acuerdo con las observaciones y hallazgos anteriores, esta invención proporciona un método de preparación de un catalizador de SCR monolítico a base de vanadio con una pluralidad de canales de flujo de gas que comprende las etapas de

(a) proporcionar un sustrato conformado monolítico con una pluralidad de canales de flujo de gas paralelos;

(b) recubrir el sustrato con una suspensión de recubrimiento que comprende compuesto(s) precursor(es) de óxido de vanadio y titanía; y

(c) secar el sustrato así recubierto con una velocidad de secado de 5 mm/min o menos a lo largo de la dirección de flujo a través de los canales de flujo de gas; y

(d) activar el sustrato recubierto seco mediante calcinación.

Las características específicas del catalizador según la invención son solas o en combinación de las mismas de manera que

la velocidad de secado se controla controlando la velocidad de flujo del aire de secado y la temperatura;

el secado del sustrato recubierto se realiza por medio de calentamiento por microondas o de onda larga;

el secado del sustrato recubierto se realiza colocando el sustrato en una posición horizontalmente con respecto a la gravedad;

la suspensión de recubrimiento comprende además compuesto(s) precursor(es) de óxido de tungsteno;

el sustrato conformado monolítico está compuesto por una serie de láminas corrugadas apiladas unas sobre otras;

el sustrato de forma corrugada se forma enrollando una lámina corrugada;

la lámina corrugada está provista de una lámina plana antes del enrollado;

las láminas corrugadas se fabrican de fibra de vidrio;

el sustrato conformado monolítico se obtiene mediante extrusión de material cerámico;

el sustrato recubierto activado comprende pentóxido de vanadio y titanía;

el sustrato recubierto activado comprende además trióxido de tungsteno;

el catalizador de SCR monolítico a base de vanadio está en forma de un filtro de flujo por las paredes.

la lámina corrugada está provista de una lámina plana antes del enrollado;

la velocidad de aire de secado es de 0 mm/min y el secado se realiza a temperatura ambiente.

La composición del recubrimiento de catalizador a base de vanadio usado normalmente en el método según la invención comprende normalmente un compuesto precursor de pentóxido de vanadio, que es el catalizador de SCR activo. El pentóxido de vanadio se promueve preferiblemente mediante la presencia de trióxido de tungsteno. Por tanto, el recubrimiento contiene además preferiblemente un precursor de trióxido de tungsteno. Los compuestos precursores están soportados sobre partículas de titanía.

El pentóxido de vanadio y el trióxido de tungsteno usados habitualmente son metavanadato de amonio y metatungstato de amonio, que después de la activación por calcinación en aire del sustrato recubierto seco se descomponen en los óxidos catalíticamente activos.

El sustrato monolítico se recubre con el recubrimiento según los métodos de recubrimiento empleados habitualmente como ya se mencionó anteriormente en el presente documento.

El sustrato monolítico puede prepararse apilando una pluralidad de láminas corrugadas fabricadas de material cerámico o fibroso, preferiblemente fibra de vidrio.

Preferiblemente, las láminas corrugadas están provistas de una lámina plana, es decir, un revestimiento antes de ser apiladas.

Alternativamente, el sustrato puede prepararse por extrusión de material cerámico, por ejemplo, cordierita o carburo de silicio.

En todos los casos, el sustrato también puede estar en forma de filtros de flujo por las paredes conocidos, como los filtros de partículas diésel catalizados por SCR.

Tal como se mencionó anteriormente, la velocidad de secado del recubrimiento húmedo sobre el sustrato puede controlarse mediante la velocidad de aire de secado soplado en los canales de flujo después del recubrimiento. Preferiblemente, las condiciones de secado incluyen una velocidad de flujo de aire dentro del monolito de 0-3 m/s, y una temperatura de menos de 70 °C.

De hecho, el sustrato impregnado húmedo puede secarse de manera ventajosa pasivamente a temperatura ambiente.

El secado del recubrimiento también puede realizarse mediante la aplicación de microondas u ondas largas. De este modo, los gradientes de concentración más pequeños a lo largo de los microporos en el sustrato se obtienen minimizando las fuerzas capilares. La aplicación de microondas u ondas largas puede reemplazar total o parcialmente el uso de aire de secado.

En una realización preferida de la invención, el sustrato recubierto se coloca en la etapa de secado en una posición horizontalmente con respecto a la gravedad. De este modo, la formación de gradientes de catalizador es aún más reducida, en particular en la parte inferior de los canales de flujo. La parte inferior se entenderá como la parte orientada hacia la parte donde se retira el exceso de la suspensión de recubrimiento durante el recubrimiento del sustrato.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se recubrió un sustrato con estructura de tipo panal con una suspensión de titania que contenía el 1,95 % en peso de metavanadato de amonio y el 9,66 % en peso de metatungstato de amonio hasta un grosor de capa de recubrimiento de 0,3-0,5 mm. Se secó el sustrato recubierto con aire caliente a 50 °C y una velocidad de flujo de aire 2 m/s dando como resultado una velocidad de secado de 0,8-1,2 mm/min y se calcinó a 450 °C durante 2 h. Después del secado, se calcinó el sustrato recubierto a 450 °C durante 2 horas. El perfil de distribución del vanadio y el tungsteno sobre el grosor de la pared en el sustrato calcinado se muestra en la figura 3. Tal como se observa en la figura 3, el sustrato secado lentamente casi no tiene gradientes de concentración en la distribución de tungsteno a través del grosor del recubrimiento, y el gradiente de concentración del vanadio se reduce mucho en comparación con los gradientes en el sustrato secado rápidamente preparado en el siguiente ejemplo de comparación (véase la figura 2)

Ejemplo de comparación

Se preparó un sustrato con estructura de tipo panal recubierto como en el ejemplo 1. Se secó el sustrato con aire caliente a 250 °C y una velocidad de flujo de aire de 2 m/s dando como resultado una velocidad de secado de 6-8 mm/min y se calcinó a 450 °C durante 2 h y se calcinó a 450 °C durante 2 horas.

Ejemplo 2

Se sometió a prueba la actividad de SCR de los catalizadores de tipo panal preparados en el ejemplo 1 y en el ejemplo de comparación a temperaturas entre 200 y 550 °C en una NO/NH₃ de 1,2. Los resultados de la prueba se resumen en la figura 1. Como resulta evidente a partir de la figura 1, el catalizador de tipo panal secado a una velocidad de 0,8-1,2 mm/min tiene una actividad de SCR mejorada a temperaturas por encima de 350 °C en comparación con el catalizador secado a una velocidad de secado más alta de 6-8 mm/min.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un catalizador de SCR monolítico con una pluralidad de canales de flujo de gas que comprende las etapas de
5
(a)proporcionar un sustrato conformado monolítico con una pluralidad de canales de flujo de gas paralelos;
(b)recubrir el sustrato con una suspensión de recubrimiento que comprende compuestos precursores de óxido de vanadio y titania; y
10
(c)secar el sustrato así recubierto con una velocidad de secado de 5 mm/min o menos a lo largo de la dirección de flujo a través de los canales de flujo de gas; y
(d)activar el sustrato recubierto seco mediante calcinación.
2. El método según la reivindicación 1, en donde la velocidad de secado se controla controlando una
15
velocidad de flujo de aire de secado a 0-3 m/s y una temperatura de secado de por debajo de 70 °C.
3. El método según la reivindicación 1, en donde el secado del sustrato recubierto se realiza por medio de calentamiento por microondas o de onda larga.
- 20
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el secado del sustrato recubierto se realiza colocando el sustrato en una posición horizontalmente con respecto a la gravedad.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la suspensión de recubrimiento comprende además compuestos precursores de tungsteno.
25
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el sustrato conformado monolítico está compuesto por una serie de láminas corrugadas apiladas unas sobre otras.
- 30
7. El método según la reivindicación 6, en donde cada una de las láminas corrugadas está provista de una lámina plana antes de apilarse.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el sustrato de forma corrugada se forma enrollando una única lámina corrugada.
- 35
9. El método según la reivindicación 8, en donde la única lámina corrugada está provista de una lámina plana antes del enrollado.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde las láminas corrugadas se fabrican de fibra de vidrio.
40
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el sustrato conformado monolítico se obtiene por extrusión de material cerámico.
- 45
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el sustrato recubierto activado comprende pentóxido de vanadio y titania.
13. El método según la reivindicación 12, en donde el sustrato recubierto activado comprende además trióxido de tungsteno.
- 50
14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el catalizador de SCR monolítico está en forma de filtro de flujo por las paredes.
15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la velocidad de aire de secado es 0 y el secado se realiza a temperatura ambiente.

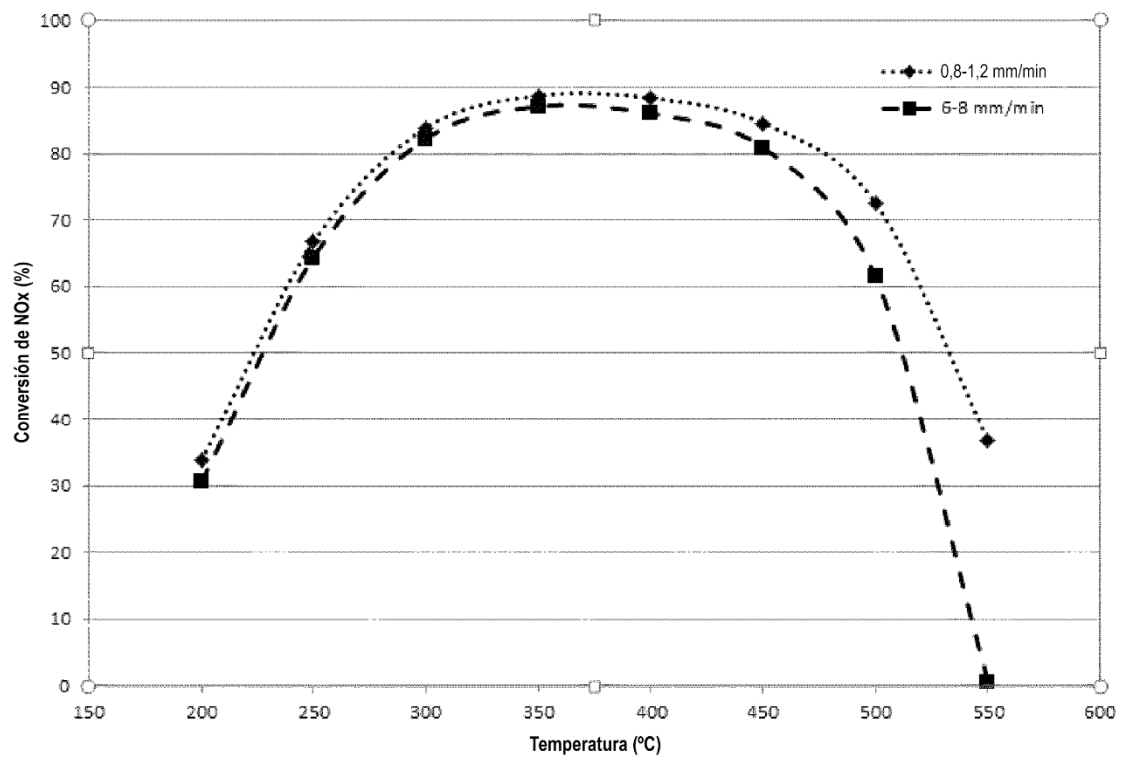
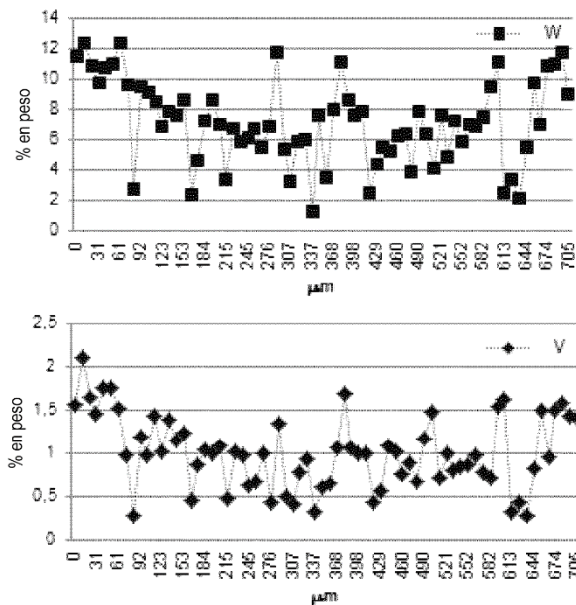


Fig.1

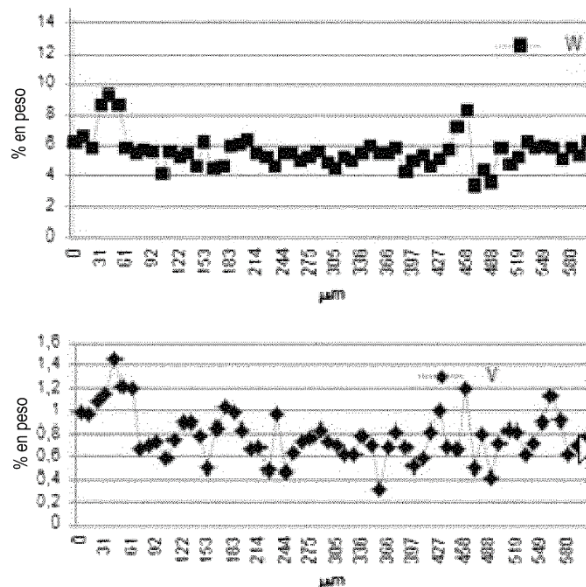
Ejemplo de secado rápido



Perfiles de W y V sobre una pared medidos mediante SEM-EDS.

Fig.2

Ejemplo de secado lento



Perfiles de W y V sobre una pared medidos mediante SEM-EDS.

Fig.3