

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 160 497**

② Número de solicitud: 009901376

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: B01J 29/70

B01J 29/06

B01D 53/56

C01B 39/48

C01B 39/06

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **17.06.1999**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2001**

Fecha de concesión: **21.05.2002**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.07.2002**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.07.2002**

⑰ Titular/es: **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA  
DE VALENCIA  
C.T.T. Camino de Vera s/n  
46022 Valencia, ES  
CONSEJO SUPERIOR DE  
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

⑱ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;  
Palomares Gimeno, Antonio Eduardo y  
Valencia Valencia, Susana**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Catalizador para la eliminación de óxidos de nitrógeno en presencia de oxígeno.**

㉓ Resumen:

Catalizador para la eliminación de óxidos de nitrógeno en presencia de oxígeno.

El objeto de la presente invención es preparar un catalizador que permita la descomposición y/o reducción de los NO<sub>x</sub> presente en los gases provenientes de cámaras de combustión como los tubos de escape de coches, plantas industriales, etc. sin empleo de amoníaco como agente reductor y manteniendo una elevada actividad en presencia de importantes cantidades de oxígeno.

Para ello, se empleará un catalizador que permita la descomposición y/o reducción de los óxidos de nitrógeno, compuesto por una zeolita con una relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mayor de 15 conteniendo iones cobre, cobalto, platino, paladio u otros metales de transición.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 160 497 B1

## DESCRIPCION

Catalizador para la eliminación de óxidos de nitrógeno en presencia de oxígeno.

5 **Campo de la técnica**

La presente invención se relaciona con un catalizador para la eliminación de los óxidos de nitrógeno presentes en un efluente gaseoso. Más específicamente, se relaciona con un catalizador para la descomposición de óxidos de nitrógeno y/o para la reducción de los mismos en presencia de un agente reductor. El catalizador descrito es activo a elevadas concentraciones de oxígeno y presenta una elevada resistencia al envenenamiento por SO<sub>2</sub>.

10 **Antecedentes**

15 La combustión es la principal fuente antropogénica de NO<sub>x</sub>. Durante la combustión a elevadas temperaturas, el nitrógeno y el oxígeno del aire reaccionan para formar NO y NO<sub>2</sub>. Las cantidades relativas producidas dependen de la temperatura de la combustión y de la relación nitrógeno-oxígeno. El principal sector que produce una mayor cantidad de NO<sub>x</sub>, es el transporte, siendo la tendencia actual a un aumento de las emisiones producidas por estos focos. Tras ésta, la principal fuente de emisión son las centrales térmicas y los gases de salida de turbina, donde la cantidad de NO<sub>x</sub> emitidos dependerá fundamentalmente del tipo de quemador utilizado. En tercer lugar, figuran las emisiones de las refinerías de petróleo. Por último aparecen las emisiones procedentes de un gran número de procesos químicos que emplean ácido nítrico o amoníaco y las procedentes de otros tipos de combustiones, como pueden ser la cremación de basuras y de residuos agrícolas. Los óxidos de nitrógeno son responsables de la formación del smog fotoquímico, por lo que el desarrollo de nuevos métodos de eliminación de estas sustancias es una necesidad crucial para la sociedad actual.

20 Unas de las técnicas más adecuadas para la eliminación de contaminantes son las técnicas catalíticas, pues favorecen el ahorro de materias primas y evitan la generación de desechos y emisiones no deseadas. Por tanto, la aplicación de estas técnicas para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub> sería de una gran importancia. En la actualidad existen dos posibles procesos, o bien la descomposición catalítica directa de los NO<sub>x</sub> o bien la reducción catalítica selectiva de los mismos. El primero sería el más adecuado pues no requiere la presencia de un reactivo adicional, descomponiendo el monóxido de nitrógeno en nitrógeno y oxígeno. Para ello se ha descrito el empleo de catalizadores basados en zeolitas intercambiadas con metales de transición como una posibilidad para el control de las emisiones de óxidos de nitrógeno [M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u, N. Mizuno, Shokubai (Catalyst), 32 (1990), 430]. Sin embargo, la actividad de estos catalizadores en la reacción de descomposición se ve seriamente afectada por la presencia de O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y vapor de agua [M. Iwamoto et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 28 (1986) 943; M. Iwamoto in M. Misono et al. (editors), Future Opportunities in Catalytic and Separation Technology, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 54, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 121; M. Iwamoto, H. Hamada, Catal. Today, 10 (1991) 57.2, 3]. No obstante, esta actividad mejora cuando se trata de la reacción de reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con hidrocarburos en presencia de oxígeno [M. Iwamoto, H. Hidenori, Catal. Today, 22 (1994) 5-18; W. Held, A. Koenig, Ger Offen. DE 3642018 (1987)]. Esta reacción podría reemplazar a la tradicional reacción de eliminación de NO empleando NH<sub>3</sub> como agente reductor [F. P. Boer, L. L. Hegedus, T.R. Gouber, K.P. Zak, Chem. Tech. May 1990, 312; G. L. Baverle, S.C. Wu, K. Nobe, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 14 (1975) 268], evitando los problemas de seguridad que conlleva el empleo de amoníaco [S. Matsuda, T. Kamo, A. Kato, F. Nakajima, T. Kumura, H. Kuroda, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21 (1982) 48].

25 Diversas zeolitas con tamaño de poro grande y medio, intercambiadas con diferentes cationes metálicos, i.e., Cu, Ga, Ce, Fe, Rh, etc. presentan actividad para la reducción de los NO<sub>x</sub> empleando como agente reductor hidrocarburos tales como propano, propeno, eteno, etc. [M. Iwamoto, H. Yahiro, Catal. Today, 22 (1994) 5; T. Tabata, M. Kokitzu, O. Okada, Catal. Today, 22 (1994) 147; R. Burch, J. Millington, Appl. Catal. B, 2 (1993) 101; M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo, Y. Yu-u, N. Mizuno, Appl. Catal., 69 (1991) L15; M. Iwamoto, H. Yahiro, Catal. Today, 22 (1994) 5; A. Corma, A.E. Palomares, V. Fornes, Appl. Catal. B, 11 (1997) 233; K. Yogo, S. Tanaka, M. Ihara, T. Hishiki, E. Kikuchi, Chem. Lett., (1992) 1025; M. Misono, K. Kondo, Chem. Lett., (1991) 2001; Y. Li, J.N. Armor, Appl. Catal. B, 1 (1992) L21, Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, T. Ito, Catal. Lett., 6 (1990) 239]. Los mejores resultados se han conseguido con zeolitas ZSM-5 y Beta intercambiadas con cobre y cobalto [M. Iwamoto, H. Yahiro, Catal. Today, 22 (1994) 5; T. Tabata, M. Kokitzu, O. Okada, Catal. Today, 22 (1994) 147; A. Corma, A.E. Palomares, V. Fornes, Appl. Catal. B, 11 (1997) 233; Y. Li, J.N. Armor, US Patent 5,171,553 (1992); Y. Li, J.N. Armor, J. Catal., 142 (1993) 561], pero estos catalizadores ven fuertemente disminuida su actividad en presencia de sustancias como oxígeno, SO<sub>2</sub> o vapor de agua, lo

que imposibilita su uso industrial [Y. Li, J.N. Armor, US Patent 5,171,553 (1992); Y. Li, J.N. Armor, J. Catal., 142 (1993), 20].

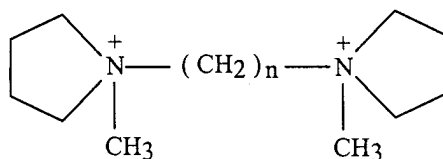
### Descripción de la invención

5

La zeolita empleada en la presente invención tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mayor de 15. El límite superior de la relación molar no está particularmente definido, pero en general es preferible una zeolita con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 20 y 200. La zeolita empleada es una zeolita IM5 preparada según el procedimiento descrito en la patente PCT WO 98/17581 (1998). Este método consiste en la formación de un gel de síntesis que contiene una fuente de silicio, una fuente de aluminio, una fuente de cationes alcalinos, una fuente de aniones hidroxilo, agua y un catión orgánico cuya fórmula es:

10

15



20

donde n puede ser 5 ó 6. Este gel cristaliza por calentamiento a temperaturas comprendidas entre 85 y 200°C, tanto en agitación como en estático. La zeolita se recupera por filtración, lavado con agua destilada y posterior secado a 100°C. El material obtenido se calcina para eliminar la materia orgánica ocluida y, por último, se realizan intercambios catiónicos con amonio seguidos de calcinación para eliminar los cationes alcalinos y obtener de este modo la zeolita en su forma ácida.

25

La incorporación de iones cobre, cobalto y/u otros metales de transición es esencial para la actividad del catalizador. No hay una limitación particular en la forma de efectuar el intercambio, pero el intercambio iónico en fase líquida es el generalmente empleado. Los iones metálicos para el intercambio pueden añadirse a la disolución en forma de sales solubles como acetatos, nitratos, oxalatos, etc. Durante el intercambio con cobre, también puede añadirse amoníaco para el control del pH. No hay una limitación particular en el metal de transición empleado, pero los ejemplos preferidos incluyen cobre, cobalto, platino, paladio, etc. La muestra sometida al intercambio, es separada, lavada y calcinada previamente a su empleo en la reacción.

35

El grado de intercambio iónico, representado en términos de relación atómica  $\text{Cu(o Co)/Al}$ , está comprendido entre 0.2 y 1.5, preferiblemente entre 0.35 y 1.25.

40

La relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del catalizador descrito es básicamente la misma que la relación del material de partida, manteniéndose la misma estructura cristalina tras realizar el intercambio.

La descomposición catalítica de los óxidos de nitrógeno en los gases de escape, se realizaría poniendo en contacto el catalizador con un gas conteniendo  $\text{NO}$ , cantidades variables de oxígeno y empleando nitrógeno como gas portador. La temperatura de reacción varía entre 200 y 800°C, más preferiblemente entre 250 y 750°C y el tiempo de contacto con el catalizador varía de 0.01 a 10 g.s./ml, más preferiblemente entre 0.03 y 8 g.s/ml.

45

En presencia de un agente reductor tal como el propano, el catalizador descrito es también activo para la reducción selectiva de los  $\text{NO}_x$  en el rango de temperaturas y tiempo de contacto descrito anteriormente.

50

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

55

En este ejemplo se describe la preparación de la zeolita IM5.

Se añaden 5.4 g de  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 200, Degussa) sobre una disolución formada por 6.12 de bromuro de 1,5-bis (metilpirrolidinio) pentano (R) y 42.39 g de agua y se mantiene en agitación durante 30 minutos. A continuación se añade una disolución formada por 1.83 g de hidróxido de sodio (98 %, Prolabo), 0.93 g de bromuro de sodio (99%, Scharlau), 0.42 g de aluminato sódico (56%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 37 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , Carlo Erba) y 22.32 g de agua. Se mantiene la agitación durante 30 minutos más y el gel obtenido se introduce en

60

## ES 2 160 497 B1

autoclaves de acero inoxidable recubiertos internamente por fundas de teflón. La composición química molar del gel es la siguiente:



La cristalización tiene lugar por calentamiento en un horno a 175°C en estático durante 10 días. Transcurrido este tiempo los autoclaves se enfrían y el sólido se recupera por filtración, lavado con agua destilada y secado a 100°C. El material obtenido presenta el patrón de difracción de rayos X que se muestra en la Figura 1 y que es característico de la zeolita IM5. El sólido se calcina a 580°C durante 3 horas y posteriormente se realizan dos intercambios catiónicos con una disolución de cloruro de amonio seguidos de calcinación a 500°C. De este modo, se obtiene la zeolita en su forma protónica que presenta el patrón de difracción de rayos X que se muestra en la Figura 2.

### Ejemplo 2

En este ejemplo se describe la preparación del catalizador IM5-Cu.

A 1.5 gramos de la zeolita preparada en el ejemplo anterior se añaden 225 ml. de una disolución 0.04 M de NaNO<sub>3</sub>, se filtra y se intercambia la zeolita con una disolución 0.004 M de acetato de cobre, se deja intercambiando un día a temperatura ambiente tras lo que con amoníaco se ajusta el pH hasta 6, se lava, filtra y calcina a 550°C. El análisis químico de la zeolita proporciona la siguiente composición en base seca (% en peso): 88.9% SiO<sub>2</sub>; 6.5% CuO; 4.6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.05% Na<sub>2</sub>O.

### Ejemplo 3

En este ejemplo se describe la preparación del catalizador IM5-Co.

El catalizador fue preparado de la misma manera que el del ejemplo anterior, excepto que los 1.5 g. de zeolita IM5 fueron intercambiados con acetato de cobalto a 80°C durante un día, no siendo necesario realizar un ajuste de pH. Tras lavar, filtrar y calcinar, el análisis químico de la muestra da la siguiente composición en base seca (% en peso): 90.3% SiO<sub>2</sub>; 4.97% CoO; 4.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0.01% Na<sub>2</sub>O.

### Ejemplo 4

El catalizador del ejemplo 2 fue utilizado para evaluar la descomposición catalítica de los óxidos de nitrógeno. El catalizador fue preparado con un tamaño de grano entre 0.25 y 0.42 mm, 1.5 gramos de catalizador fueron introducidos en un reactor de cuarzo y sometidos a un pretratamiento con nitrógeno a 350°C durante 4 horas. Posteriormente en flujo de nitrógeno fue llevado a la temperatura de reacción y se le hicieron pasar 700 ppm de NO empleando nitrógeno como eluyente con un caudal total de 650cc/min. Las conversiones obtenidas a distintas temperaturas en presencia de cantidades variables de oxígeno aparecen en la tabla 1.

TABLA 1

*Actividad de la zeolita IM5-Cu en la descomposición de NO a varias T y en presencia de oxígeno*

	conversión (%)					
Temperatura	0% O <sub>2</sub>	0.35% O <sub>2</sub>	0.7% O <sub>2</sub>	1.9% O <sub>2</sub>	6.4% O <sub>2</sub>	16.2% O <sub>2</sub>
250°C	0	4	6	10	17	25
350°C	0	13	14	17	22	27
450°C	0	0	4	5	12	15

### Ejemplo 5

En este ejemplo se describe la actividad del catalizador preparado en el ejemplo 3 para la descomposición de NO en presencia de cantidades variables de oxígeno en las mismas condiciones de reacción que aparecen en el ejemplo anterior. Las conversiones obtenidas aparecen en la tabla 2

# ES 2 160 497 B1

TABLA 2

*Actividad de la zeolita IM5-Co en la descomposición de NO a varias T y en presencia de oxígeno*

	conversión (%)					
Temperatura	0% O <sub>2</sub>	0.35% O <sub>2</sub>	0.7% O <sub>2</sub>	1.9% O <sub>2</sub>	6.4% O <sub>2</sub>	16.2% O <sub>2</sub>
350°C	0	1	1	2	6	14
450°C	0	2	4	8	10	14
550°C	0	0	0	2	5	15

## Ejemplo 6

En este ejemplo se describe la actividad del catalizador preparado en el ejemplo 2 en la reducción selectiva de NO con propano. Se utilizaron los mismos procedimientos previos descritos en el ejemplo 4 pero en el gas de reacción se introdujeron 395 ppm de propano y 700 ppm de NO. Las conversiones obtenidas a diversas temperaturas aparecen en tabla 3.

TABLA 3

*Actividad de la zeolita IM5-Cu en la reducción selectiva de NO con propano a varias T y en presencia de oxígeno*

	conversión (%)					
Temperatura	0% O <sub>2</sub>	0.35% O <sub>2</sub>	0.7% O <sub>2</sub>	1.9% O <sub>2</sub>	6.4% O <sub>2</sub>	14.5% O <sub>2</sub>
250°C	0	4	5	10	15	27
350°C	42	93	70	55	44	44
450°C	57	60	50	35	35	31
550°C	68	59	45	44	35	27

## Ejemplo 7

En este ejemplo se describe la actividad del catalizador preparado en el ejemplo 3 para la reducción selectiva de NO en presencia de cantidades variables de oxígeno en las mismas condiciones de reacción que aparecen en el ejemplo anterior. Las conversiones obtenidas aparecen en la tabla 4.

TABLA 4

*Actividad de la zeolita IM5-Co en la reducción selectiva de NO con propano a varias T y en presencia de oxígeno*

	conversión (%)					
Temperatura	0% O <sub>2</sub>	0.35% O <sub>2</sub>	0.7% O <sub>2</sub>	1.9% O <sub>2</sub>	6.4% O <sub>2</sub>	14.5% O <sub>2</sub>
350°C	6	8	13	30	51	60
450°C	9	52	80	81	60	51
550°C	55	88	76	54	38	33

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador capaz de disminuir las emisiones de óxidos de nitrógeno en fuentes móviles o estacionarias en presencia de oxígeno, basado en la zeolita IM-5.

5

2. Un catalizador según la reivindicación 1 formado por un componente capaz de descomponer y/o reducir los óxidos de nitrógeno.

3. Un catalizador según reivindicaciones 1 y 2, formado por una zeolita IM5 intercambiada con iones cobalto, cobre, platino, paladio y/u otros metales de transición.

10

4. Un catalizador según reivindicaciones 1-3, en el que la zeolita tiene una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mayor de 15.

15

5. Un catalizador según reivindicaciones 1-4 en el que la relación molar metal de transición divalente/Al está situada entre 0.2 y 2 y preferentemente entre 0.35 y 1.5.

6. Preparación de un catalizador según reivindicaciones 1-6 en el que el cobre, cobalto u otros metales de transición se introducen a partir de una sal soluble por intercambio iónico.

20

7. Preparación de un catalizador según reivindicaciones 1-7 que se **caracteriza** porque el intercambio se realiza entre 0 y 72 horas, preferentemente entre 4 y 60 horas, a temperatura entre 20 y 100°C, preferentemente entre 25 y 90°C.

25

8. Preparación de un catalizador según reivindicaciones 1-8 que se **caracteriza** porque el material resultante se filtra, lava y calcina a temperaturas mayores de 300°C.

30

9. Preparación de un catalizador según reivindicaciones 1-9 que se **caracteriza** por ser capaz de reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  en fuentes móviles o fijas mediante un proceso de descomposición en presencia de oxígeno.

35

10. Preparación de un catalizador según reivindicaciones 1-9 que se **caracteriza** por ser capaz de disminuir las emisiones de  $\text{NO}_x$  en fuentes móviles o estacionarias mediante un proceso de reducción en presencia de oxígeno, empleando como reductor hidrocarburos u otros agentes reductores, tales como hidrógeno, amoníaco y CO.

40

45

50

55

60

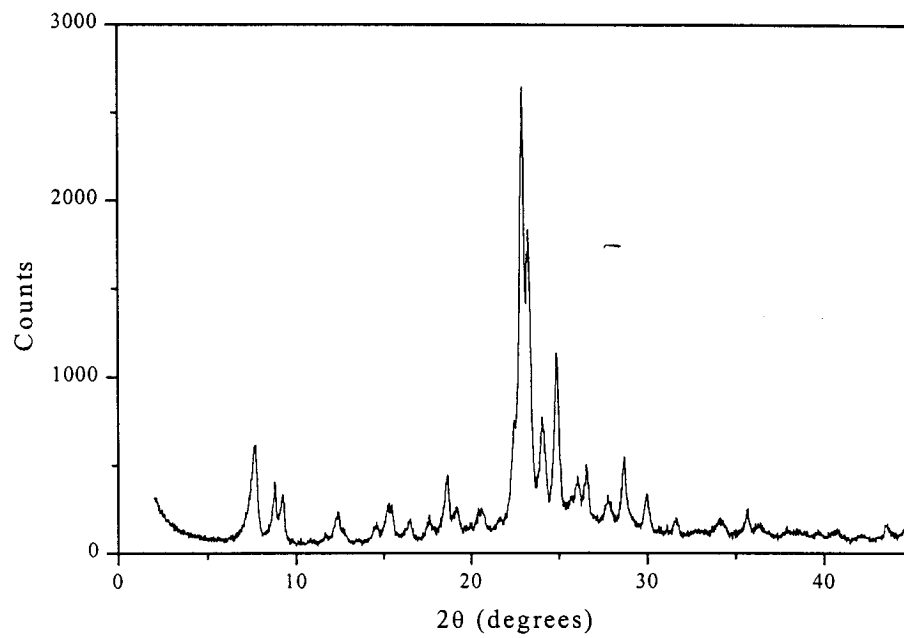


Figura 1. Difractograma de rayos X de la zeolita IM5 del ejemplo 1 tal y como se sintetiza.

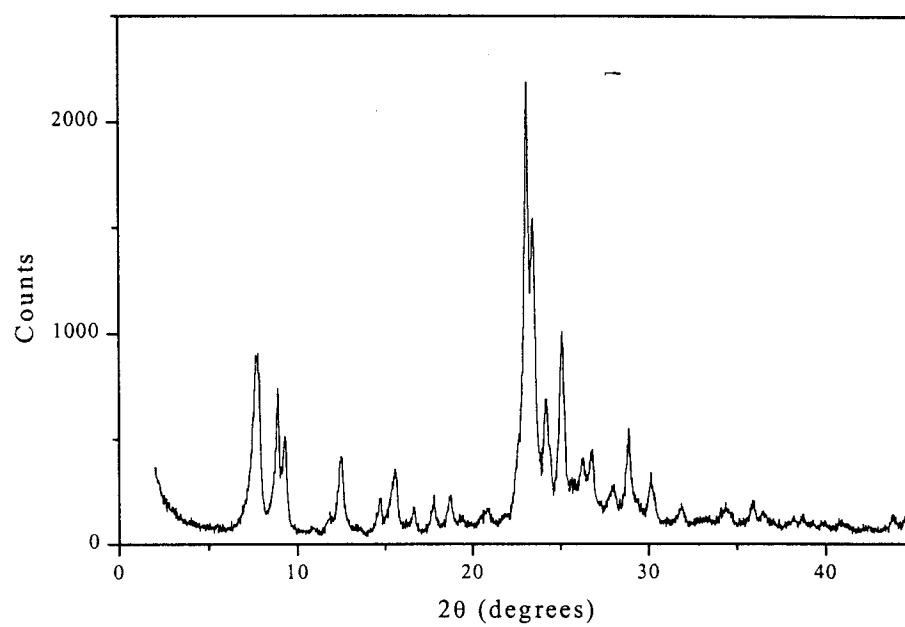


Figura 2. Difractograma de rayos X de la zeolita IM5 del ejemplo 1 en forma protónica.



① ES 2 160 497

② N.º solicitud: 009901376

③ Fecha de presentación de la solicitud: 17.06.1999

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: B01J 29/70, 29/06, B01D 53/56, C01B 39/48, 39/06

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 9817581 A (INS. FRANCAIS DU PETROL) 30.04.1998, página 9, línea 25 - página 10, línea 26; página 13, línea 14 - página 14, línea 7; página 16, líneas 25-27.	1-10
A	WO 9403268 A (MOBIL OIL CORP.) 17.02.1994, reivindicaciones 1,2.	1-10
A	EP 630680 A (TOSOH CORP.) 28.12.1994, página 3, líneas 1-7,40-58; página 4, líneas 1-3,56-58; página 5, líneas 1-5; reivindicaciones 1,2,4-7.	1-10
A	JP 10-033947 A (MEIDENSHA CORP.) 10.02.1998 (resumen) World Patents Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd. [recuperado el 20.09.2001]. Recuperado de: EPO WPI Database. DW 199816, N° de acceso 1998-172775	1-10
A	US 5171553 A (AIR PRODUCTS & CHEMICALS) 15.12.1992, reivindicaciones 1,19.	1-10
A	ES 2090269 A (MITSUBISHI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA) 16.10.1996	1-10
A	US 4052337 A (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 04.10.1997	1-10

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

**Fecha de realización del informe**

26.09.2001

**Examinador**

E. Dávila Muro

**Página**

1/1