

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 521**

51 Int. Cl.:

B01J 27/199 (2006.01)

B01J 23/28 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2013** **PCT/US2013/056505**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014** **WO14032022**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2013** **E 13831776 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020** **EP 2888042**

54 Título: **Materiales de apoyo a catalizadores, catalizadores, métodos de su fabricación y usos de los mismos**

30 Prioridad:

24.08.2012 US 201261693245 P

31.08.2012 US 201261695541 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.02.2021

73 Titular/es:

TRONOX LLC (100.0%)
3301 NW 150th St
Oklahoma City, OK 73134, US

72 Inventor/es:

AUGUSTINE, STEVE, M.;
CHAPMAN, DAVID, M. y
CLARK, DENNIS, F.

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 804 521 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

Materiales de apoyo a catalizadores, catalizadores, métodos de su fabricación y usos de los mismos

5 **ANTECEDENTES**

Campo de los conceptos inventivos actualmente divulgados y/o reclamados

10 Esta invención incluye realizaciones relacionadas con materiales de soporte de catalizador y composiciones de catalizador y métodos de fabricación y uso de tales materiales de soporte de catalizador y catalizadores. Particularmente, la invención incluye realizaciones relacionadas con composiciones y métodos para fabricar materiales de soporte de catalizador y catalizadores para reducir el contenido de óxido de nitrógeno de un gas o líquido que contiene óxido de nitrógeno en aplicaciones móviles y estacionarias.

15 Algunos procesos para la eliminación de NO_x formado en gases de salida de combustión son conocidos en la técnica, tales como el proceso de reducción catalítica selectiva (RCS). En este proceso, los óxidos de nitrógeno se reducen con amoníaco (u otro agente reductor, como los hidrocarburos no quemados presentes en el efluente del gas residual) en presencia de oxígeno y un catalizador para formar nitrógeno y agua. El proceso RCS se usa en los Estados Unidos, Japón y Europa para reducir las emisiones de grandes calderas de servicios públicos y otras aplicaciones comerciales. Cada vez más, los procesos RCS se están utilizando para reducir las emisiones en aplicaciones móviles, como en grandes motores diesel como los que se encuentran en barcos, locomotoras diesel, automóviles y similares. US-A-2011/0138789 describe composiciones y procesos para la captura de compuestos de tungsteno y vanadio volatilizado en un sistema de catalizador de reducción catalítica selectiva. JP-A-2005-144299 describe un catalizador de eliminación de óxido de nitrógeno. US-A-2011/0250114 describe una composición catalítica basada en vanadio para la reducción de óxidos de nitrógeno.

Se conocen algunos catalizadores de RCS con un óxido metálico tal como molibdeno, tungsteno, vanadio y hierro para eliminar NO_x. Sin embargo, existen una o más limitaciones como se discute a continuación. El catalizador que contiene tungsteno puede estar limitado por el precio y la disponibilidad. Los sistemas catalizadores que contienen molibdeno están limitados por la volatilidad relativamente más alta en comparación con sus contrapartes de tungsteno y la tasa de oxidación de SO₂ relativamente más alta en comparación con los sistemas que contienen tungsteno. La oxidación de SO₂ es un problema en aplicaciones estacionarias de DeNO_x debido a la formación de sulfato de amonio que causa taponamiento y caída de presión excesiva en el equipo de proceso.

35 Por consiguiente, todavía se necesitan materiales de soporte de catalizador y catalizadores adecuados para reducir el contenido de óxido de nitrógeno de un gas o líquido que contiene óxido de nitrógeno en diversas condiciones. También se necesita un método para fabricar tales materiales de soporte de catalizador y catalizadores y un método para reducir el contenido de óxido de nitrógeno de un gas o líquido que contiene óxido de nitrógeno en aplicaciones móviles y estacionarias.

40 **BREVE RESUMEN**

Las realizaciones de la presente invención cumplen estas y otras necesidades proporcionando catalizadores reductores de NO_x, métodos de fabricación de catalizadores reductores de NO_x y métodos de eliminación del contenido de óxido de nitrógeno de un nitrógeno que contienen óxido de líquido o gas con tales catalizadores reductores de NO_x.

Por consiguiente, un aspecto de la invención proporciona un método para fabricar un material de soporte de catalizador como se ha definido en las reivindicaciones 1-3

50 Un segundo aspecto de la invención proporciona un material de soporte de catalizador como se ha definido en las reivindicaciones 4-11.

Un tercer aspecto de la invención proporciona un método para reducir el contenido de óxido de nitrógeno de un líquido o gas que contiene óxido de nitrógeno como se ha definido en la reivindicación 12.

55 Las figuras adjuntas, que se incorporan y constituyen una parte de esta especificación, se incluyen para ilustrar y proporcionar una comprensión adicional de los métodos y sistemas de la invención. Junto con la descripción, las figuras sirven para explicar los principios de la invención. Se contempla que las características de una realización pueden incorporarse de manera beneficiosa en otras realizaciones sin otra recitación.

60 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de un método convencional para hacer material de soporte de catalizador;

65 La FIG. 2 es un diagrama de flujo de un método para fabricar un material de soporte de catalizador de acuerdo con una realización de la invención;

La FIG. 3 es un diagrama de flujo de un método para fabricar catalizadores de acuerdo con una realización de la invención; y

- 5 La FIG. 4 es una representación comparativa gráfica de los rendimientos del catalizador de la bajada de NH_3 vs. conversión de NO_x de conformidad con una realización de la invención.

Para facilitar la comprensión, se han usado números de referencia idénticos, siempre que sea posible, para designar elementos idénticos que son comunes a las figuras.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En la siguiente descripción, se entiende que términos tales como "arriba", "abajo", "hacia afuera", "hacia adentro" y similares son palabras de conveniencia y no deben interpretarse como términos limitantes. Ahora se hará referencia en detalle a realizaciones ejemplares de la invención, que se ilustran en las figuras y ejemplos que se acompañan. Con referencia a los dibujos en general, se entenderá que las ilustraciones tienen el propósito de describir una realización particular de la invención y no pretenden limitar la invención a la misma.

Cuando se dice que una realización particular de la invención comprende o consiste en al menos un elemento de un grupo y combinaciones de los mismos, se entiende que la realización puede comprender o consistir en cualquiera de los elementos del grupo, ya sea individualmente o en combinación con cualquiera de los otros elementos de ese grupo. Además, cuando cualquier variable ocurre más de una vez en cualquier constituyente o en una fórmula, su definición en cada caso es independiente de su definición en cualquier otro caso. Además, las combinaciones de sustituyentes y/o variables solo están permitidas si tales combinaciones dan como resultado compuestos estables.

Definiciones

Todos los términos utilizados en el presente documento tienen la intención de tener su significado ordinario a menos que se indique lo contrario.

Los términos "soporte de catalizador", "partículas de soporte" o "material de soporte" pretenden tener su significado estándar en la técnica.

Los términos "catalizador metálico activo" o "componente activo" se refieren al componente catalítico depositado en la superficie del material de soporte que se supone que cataliza la reducción de los compuestos de NO_x .

Los términos "catalizador" y "composición catalítica" pretenden tener su significado estándar en la técnica y se refieren a la combinación de los componentes de catalizador soportados y las partículas de soporte de catalizador basadas en titania.

A menos que se especifique lo contrario, toda referencia al porcentaje (%) en el presente documento se refiere al porcentaje en peso. Los términos "porcentaje" y "carga" se refieren a la carga de un componente particular en la composición catalítica total. Por ejemplo, la carga de óxido de vanadio en un catalizador es la relación del peso del óxido de vanadio al peso total del catalizador, incluido el material de soporte a base de titania, el óxido de vanadio y cualquier otro óxido metálico soportado. De manera similar, la carga en porcentaje molar se refiere a la relación del número de moles de un componente particular cargado con el número de moles en la composición catalítica total.

El término "fosfato" se usa para referirse a cualquier compuesto que contiene fósforo unido al oxígeno.

Una realización de la invención incluye un método para fabricar un material de soporte de catalizador. El método incluye combinar una suspensión de titania anatasa con i) una o más formas de sílice de bajo peso molecular y ii) una fuente de Mo para formar una mezcla de TiO_2 - MoO_3 - SiO_2 y comprende además proporcionar una cantidad de fosfato a la suspensión de titania anatasa; en donde el material de soporte a catalizador comprende de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% en peso de dióxido de anatasa titania; de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de MoO_3 ; de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de SiO_2 en una forma de peso molecular bajo; y de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 2,5% en peso de P.

Las formas de sílice de bajo peso molecular incluyen formas de sílice que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm y un peso molecular promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

Una realización de la invención incluye un material de soporte de catalizador que comprende de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% en peso de dióxido de titania; de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% de MoO_3 ; y de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso SiO_2 . SiO_2 incluye una o más bajas formas de peso molecular de sílice que tiene un volumen ponderado mediano de tamaño de menos de 4 nm y el peso molecular promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

Para fines ilustrativos y no limitativos, se compara una realización de la invención para métodos de fabricación de material de soporte de catalizador con métodos convencionales. Como se representa en la FIG. 1, un método convencional para fabricar material de soporte de catalizador incluye el Paso 110 que proporciona suspensión de titania anatasa. El paso 120 incluye ajustar el pH. El paso 130 incluye proporcionar todo o sustancialmente todo el sílice como partícula de sílice preformada disponible comercialmente, tal como coloidal, de humo, etc. El paso 140 incluye ajustar el pH. El paso 150 incluye proporcionar tungsteno.

En contraste con la FIG. 1, la FIG. 2 describe una realización de la invención de un método para fabricar materiales de soporte de catalizador. FIG. 2 es un diagrama de flujo de una realización de un método para fabricar material de soporte de catalizador controlando la forma y distribución de sílice con molibdeno. El método no está limitado por el orden o la frecuencia de los pasos a menos que se indique expresamente. El método incluye el Paso 210 que proporciona suspensión de titania. Ejemplos no limitativos de suspensión de titania incluyen rutilo, anatasa, brookita, monoclinica, ortorrómbica tetragonal como polvos dispersados en agua, y formas de alta presión como $1\alpha\text{-PbO}_2$, baddeleyita, cotunnita, Ol ortorrómbico y fases cúbicas, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos. En una realización, el Paso 210 de proporcionar una suspensión de titania comprende proporcionar una suspensión de titania anatasa. Los ejemplos no limitativos de suspensión de titania anatasa incluyen hidróxido de titania preformado, oxihidróxido de titania, ácido ortotitanico, ácido metatitanico, sulfato de titanilo, dióxido de titania sulfatado, hidrolizado de titania sulfatado, organo-titanatos o partículas de dióxido de titania, individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

Aunque algunas realizaciones y ejemplos se han descrito con suspensión de titania anatasa en algunas de las descripciones, debe entenderse que las realizaciones de la invención no están restringidas a la suspensión de titania anatasa e incluyen otras formas de suspensión de titania, individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

El Paso 220 comprende opcionalmente ajustar el pH de la suspensión de titania en un intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 según sea necesario. Una realización incluye ajustar el pH en un rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 5. Otra realización incluye ajustar el pH a aproximadamente 4. El pH puede ajustarse con, pero sin limitación, hidróxido de amonio diluido, alquilaminas tales como mono, di, o tripropilamina, alcanolaminas tales como mono, di y trietanolamina, individualmente o en una combinación de dos o más de las mismas.

El Paso 230 comprende proporcionar al menos alguna forma de sílice de bajo peso molecular a la suspensión de titania. Una realización incluye una o más formas de sílice de bajo peso molecular que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm y un peso molecular promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos. Una realización de la invención incluye el Paso 240 de ajustar opcionalmente el pH de la suspensión de titania a un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 6. Otra realización incluye ajustar el pH a un intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 5. Otra realización incluye ajustar el pH a aproximadamente 4. El pH se puede ajustar con, entre otros, hidróxido de amonio diluido, alquilaminas como mono, di y tripropilamina, alcanolaminas como mono, di y trietanolamina, individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

Sílice

En una realización, las formas de sílice de bajo peso molecular incluyen, pero sin limitación, ácido silícico (Si(OH)_4). Los ejemplos de ácido silícico incluyen Si(OH)_4 generado por intercambio iónico de cualquiera de las formas catiónicas de sílice enumeradas aquí usando una resina de intercambio iónico ácida (p. ej., intercambio iónico de las soluciones de silicato alcalino o soluciones de silicato de amonio cuaternario). Otros ejemplos no limitantes de "ácido silícico" que pueden proporcionarse individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos incluyen como se describe en Iler (op cit., Capítulo 3), una caracterización detallada del ácido silícico utilizando la caracterización de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , como se describe en G. Engelhardt y D. Michel (op cit. p. 100).

Aunque algunas realizaciones se han descrito con ácido silícico como un ejemplo de sílice de bajo peso molecular en algunas de las descripciones, debe entenderse que las realizaciones de la invención no están restringidas al ácido silícico e incluyen otras formas de sílice de bajo peso molecular, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

En otra realización, los ejemplos no limitantes de formas de sílice de bajo peso molecular que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm o un peso molecular promedio de menos de 44.000 incluyen precursor soluble de tetra (alquil) amonio silicato (es decir, silicato de tetrametilamonio) y tetraetilortosilicato (TEOS), individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

Las ventajas inesperadas de usar formas de sílice de bajo peso molecular que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm o un peso molecular promedio de menos de 44.000 para hacer materiales de soporte de catalizador pueden incluir uno o más de los siguientes. Los materiales de soporte catalítico pueden tener una estabilidad y actividad mejoradas inesperadamente en comparación con los materiales de soporte de catalizador

convencionales con sílice coloidal como se discute a continuación en los ejemplos. La volatilidad del molibdeno puede reducirse en al menos un 50% a más del 80% en comparación con la línea base o las volatilidades de molibdeno convencionales mientras se mantiene un rendimiento equivalente a los materiales de soporte de catalizador convencionales. Los materiales de soporte catalítico pueden exhibir retención de la fase anatasa de titania y área superficial después de tratamientos térmicos y/o hidrotermales severos, incluso en presencia de vanadio.

Otros ejemplos de precursores de sílice de bajo peso molecular que pueden usarse incluyen, entre otros, soluciones acuosas de haluros de silicio, alcóxidos de silicio, otros compuestos orgánicos de silicio, sales de ácido fluoroilícico, soluciones de silicato de amonio cuaternario, sodio acuoso y soluciones de silicato de potasio y ácido silícico (Si(OH)_4), individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de soluciones acuosas de haluros de silicio incluyen SiX_4 anhidro, donde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ o I , individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos. Los ejemplos no limitantes de alcóxidos de silicio incluyen Si(OR)_4 , donde $\text{R} = \text{metilo, etilo, isopropilo, propilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilos, hexilos, octilos, nonilos, decilos, undecilos y dodecilos}$, individualmente o en combinación de dos o más de los mismos. En una realización, los ejemplos de otros compuestos orgánicos de silicio incluyen tales como, pero sin limitación, hexametildisilazano. En una realización, los ejemplos de sales de ácido fluoro-silícico incluyen hexafluorosilicato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$. En una realización, los ejemplos de soluciones de silicato de amonio cuaternario incluyen, p. ej., $(\text{NR}_4)_n, (\text{SiO}_2)_n$, donde $\text{R} = \text{H}$, o alquilos como los enumerados anteriormente, y $n = 0, 1-2$, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos. Los ejemplos no limitativos de soluciones acuosas de silicato de sodio y potasio incluyen Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 y MSiO_3 (en donde M es Na o K en cantidades variables en relación a Si), individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

Una ventaja de usar formas de sílice de bajo peso molecular que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm o un peso molecular promedio de menos de 44.000 puede incluir la oportunidad y la disponibilidad para la interacción con la titania. Una excepción, como se describirá a continuación, implica la modificación posterior de partículas de sílice usando condiciones de pH y temperatura en las que las partículas de sílice se han disuelto y precipitado nuevamente sobre la superficie de titania.

En una realización particular, los precursores de sílice adecuados incluyen soluciones altamente alcalinas, denominadas silicatos solubles en agua como se describe en Iler (op cit., Capítulo 2). Estas soluciones son típicamente transparentes ya que las partículas de sílice, si están presentes, generalmente son demasiado pequeñas para dispersar la luz visible. Sin embargo, dependiendo de la concentración y alcalinidad de sílice, se pueden formar pequeñas partículas de sílice en estas soluciones. Iler (op cit., p.133) estima que para una relación molar $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ de 3,1, el número promedio de átomos de silicio por partícula en soluciones diluidas es de aproximadamente 900, que es menor que los 1500 átomos de silicio por partícula en la partícula de 4 nm descrita anteriormente. Tal precursor de silicato, aunque puede contener algunas nanopartículas por encima de aproximadamente 4 nm, es adecuado para la presente invención ya que la mayor parte de la masa de sílice está en forma de especies más pequeñas de bajo peso molecular. Al usar silicatos alcalinos, los iones alcalinos residuales como el Na pueden envenenar los catalizadores RCS a base de vanadio.

En otra realización, el Paso 230 que proporciona una forma de sílice de bajo peso molecular comprende proporcionar una solución alcalina de silicato de tetrametilamonio.

Las realizaciones de la invención incluyen repetir el Paso 230 que proporciona al menos alguna forma de sílice de bajo peso molecular a intervalos deseados y tantas veces como se desee, p. ej., antes, durante y después del Paso 250, proporcionando una fuente de Mo , ya sea individualmente o una combinación de dos o más de los mismos.

Debe apreciarse que las realizaciones de la invención incluyen proporcionar una pluralidad de formas de sílice de bajo peso molecular que difieren entre sí. La pluralidad de formas de sílice de bajo peso molecular puede tener varias características.

Además, aunque se han descrito realizaciones de la invención que proporcionan al menos algunas formas de sílice de bajo peso molecular, debe entenderse que las realizaciones de la invención no se limitan a proporcionar simplemente las formas de sílice de bajo peso molecular e incluyen además proporcionar otras formas de sílice.

En una realización, además del Paso 230 de proporcionar alguna forma de sílice de bajo peso molecular, el método incluye proporcionar además otras formas de sílice que difieren de las formas de sílice de bajo peso molecular. Por lo tanto, en una realización, la sílice total presente en el material de soporte del catalizador se define como la suma de la forma de sílice de bajo peso molecular y otras formas de sílice que difieren de la forma de sílice de bajo peso molecular.

En una realización, las formas de sílice de bajo peso molecular comprenden más del 50% del total de sílice presente en el material de soporte del catalizador. En una realización particular, la forma de sílice de bajo peso molecular que comprende más del 50% del total de sílice presente en el material de soporte del catalizador incluye una o más formas de bajo peso molecular que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm o peso molecular

promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

El Paso 250 comprende proporcionar al menos alguna fuente de Mo a la suspensión de titania anatasa. Como se muestra en la FIG. 2, el método no está limitado por orden secuencial o frecuencia del paso 250. Las realizaciones de la invención incluyen el Paso 250 de proporcionar una fuente de Mo antes, durante o después del Paso 230 de proporcionar una forma de sílice de bajo peso molecular.

Una realización incluye el Paso 250 que proporciona al menos alguna fuente de Mo y el Paso 230 de proporcionar la forma de sílice de bajo peso molecular secuencialmente. En una realización secuencial, el método incluye el Paso 250 de proporcionar al menos alguna fuente de Mo antes de proporcionar la forma de sílice de bajo peso molecular del Paso 230. Cuando el paso 250, se proporciona alguna fuente de Mo antes del paso 230, una realización incluye ajustar el pH a un rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 6. Otra realización incluye ajustar el pH a un rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 5. El pH puede ajustarse con tales como, pero sin limitación, hidróxido de amonio diluido, alquilaminas tales como mono, di o tripropilamina, alcanolaminas tales como mono, di y trietanolamina, individualmente o en una combinación de dos o más de las mismas. En otra realización secuencial, el método incluye el Paso 250 de proporcionar al menos alguna fuente de Mo después del Paso 230 de proporcionar la forma de sílice de bajo peso molecular y después del Paso 240 opcional de ajustar el pH.

Una realización del método también incluye proporcionar el Paso 250 al menos alguna fuente de Mo y el Paso 230 forma de sílice de bajo peso molecular simultáneamente.

Las realizaciones de la invención también incluyen repetir el Paso 250 de proporcionar al menos alguna fuente de Mo a intervalos deseados y tantas veces como se desee, tal como, pero no limitado a, antes, durante y después del Paso 230 de proporcionar sílice, ya sea individualmente o una combinación de dos o más de los mismos.

Debe apreciarse que los métodos para fabricar material de soporte de catalizador también incluyen el producto de reacción de una o más fuentes de Mo entre sí, el producto de reacción de una o más formas de sílice entre sí, y también el producto de reacción de una o más fuentes de Mo con la una o más fuentes de sílice, y otros productos de reacción entre los elementos presentes.

El método tampoco está limitado por cómo se proporciona la fuente de Mo del Paso 250. Se puede proporcionar una o más fuentes de Mo antes, durante o después del paso 230 de proporcionar forma de sílice mediante un método tal como, pero no limitado a, intercambio iónico por el Paso 252, a la suspensión directamente por el Paso 254, etc. individualmente o una combinación de dos o más de los mismos. En una realización, al menos parte de la fuente de Mo se proporciona en el Paso 250 mediante resina de intercambio iónico en el Paso 252. En otra realización, al menos parte de la fuente de Mo se proporciona en el Paso 250 a la suspensión de titania directamente en el Paso 254.

Fuente de Mo

En una realización, la fuente de Mo incluye óxido de molibdeno o precursor de óxido de molibdeno soluble, individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos. En una realización particular, se proporciona óxido de molibdeno al material de soporte de titania como un precursor soluble tal como dimolibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, tetrahidrato de paramolibdato de amonio, fosfomolibdato de amonio en una cantidad para lograr una relación molar de molibdeno a vanadio en un rango de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1 para formar un catalizador que comprende vanadio. En otra realización más, se añade óxido de molibdeno al material de soporte de titania en una cantidad para lograr una relación molar de molibdeno a vanadio en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 para formar un catalizador que comprende vanadio.

En una realización, el método incluye además proporcionar una pluralidad de diferentes fuentes de Mo, ya sea individualmente o en combinación de dos o más de ellas. En una realización particular, se proporcionan una pluralidad de fuentes diferentes de Mo a la suspensión de titania anatasa después del Paso 230 de proporcionar sílice. En una realización, la resina de intercambio iónico puede proporcionar la pluralidad de diferentes fuentes de Mo a la suspensión de titania anatasa mediante el Paso 252.

Se debe apreciar que una realización del método incluye combinar una suspensión de óxido de titania con i) sílice y ii) una o más fuentes de Mo para formar una mezcla de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3\text{-SiO}_2$.

El método comprende además el Paso 260 de proporcionar opcionalmente una cantidad de fosfato a la suspensión de titania anatasa. Agregar fosfato a un material de soporte del catalizador puede tener ventajas inesperadas tales como, entre otras, disminución de la oxidación de SO_2 y capacidad mejorada para reducir el NO_x en comparación con no agregar fosfato. En presencia de SiO_2 , el fósforo a niveles bajos aumenta sorprendentemente la actividad del catalizador.

Como se muestra en la FIG. 2, el método no está limitado por orden secuencial o frecuencia del Paso 260 a menos que se indique expresamente lo contrario. Las realizaciones de la invención incluyen el Paso 260 de proporcionar una cantidad de fosfato antes, durante o después del Paso 230 de proporcionar una forma de sílice de bajo peso molecular.

En una realización, el método incluye el Paso 260 de proporcionar al menos alguna cantidad de fosfato antes del Paso 230 de proporcionar al menos algo de sílice. Otra realización incluye el Paso 260 de proporcionar una cantidad de fosfato durante el Paso 230 de proporcionar al menos algo de sílice. En otra realización, el método incluye el Paso 260 de proporcionar al menos alguna cantidad de fosfato después del Paso 230 de proporcionar al menos algo de sílice.

En una realización, el Paso 260 comprende proporcionar una cantidad de fosfato antes, durante o después del Paso 250 de proporcionar Mo. En una realización particular, el método incluye el Paso 260 de proporcionar una cantidad de fosfato antes del Paso 250 de proporcionar al menos alguna fuente de Mo. Otra realización incluye el Paso 260 de proporcionar una cantidad de fosfato durante el Paso 250 de proporcionar al menos alguna fuente de Mo. En una realización particular, al menos algo de la fuente de Mo en el Paso 250 y una cantidad de fosfato en el Paso 260 se proporcionan simultáneamente. Otra realización incluye el Paso 260 de proporcionar al menos alguna cantidad de fosfato después del Paso 250 de proporcionar al menos alguna fuente de Mo.

Debe apreciarse que el método incluye repetir el Paso 260 de proporcionar una cantidad de fosfato a intervalos de frecuencia como se desee y tantas veces como se desee, p. ej., antes, durante y después del paso 230 de proporcionar baja forma de peso molecular de sílice, y antes, durante y después del Paso 250 de proporcionar al menos alguna fuente de Mo, ya sea individualmente o una combinación de dos o más de las mismas.

El método tampoco está limitado por cómo se proporciona la cantidad de fosfato del Paso 260. La cantidad de fosfato puede proporcionarse mediante un método tal como, pero no limitado a, intercambio iónico a la suspensión directamente, etc., ya sea individualmente o una combinación de dos o más de los mismos. En una realización, la resina de intercambio iónico proporciona la cantidad de fosfato del Paso 260. En una realización particular, la cantidad de fosfato se proporciona a la suspensión mediante resina de intercambio iónico antes del Paso 250 de proporcionar al menos alguna fuente de Mo. En otra realización, la cantidad de fosfato se agrega a la suspensión de titanía mediante resina de intercambio iónico simultáneamente con Paso 250 de proporcionar al menos parte de la fuente de Mo.

Los compuestos que contienen fosfato adecuados incluyen, pero no se limitan a, fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos, óxidos de fosfina, $H_4P_2O_7$, H_3PO_4 , ácido polifosfórico, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, y $(NH_4)_2HPO_4$, ya sea individualmente o en combinación de dos o más de los mismos. En una realización, se proporciona una pluralidad de diferentes fuentes de fosfato. Además, el fosfato puede estar presente dentro del material de soporte, o el fosfato puede estar presente en la superficie del material de soporte.

En una realización, se agrega fosfato a niveles para lograr una relación molar de fósforo a molibdeno de aproximadamente 0,2:1 o mayor. En algunas realizaciones, se agrega fosfato en una cantidad para lograr una relación molar de fósforo a molibdeno en el intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 4:1.

"Sustancialmente libre" de tungsteno

El solicitante ha descubierto inesperadamente que la forma de sílice de bajo peso molecular puede reducir la volatilidad de Mo en comparación con los métodos convencionales de suspensión de sílice coloidal o suspensión acuosa de sólidos ahumados. Además, el solicitante también ha descubierto que el nivel de tungsteno puede reducirse o reemplazarse con Mo utilizando Mo en combinación con la forma de sílice de bajo peso molecular para controlar la volatilidad de Mo. Debería apreciarse que las realizaciones de la invención incluyen opcionalmente reducir o reemplazar el tungsteno a niveles deseados, tales como de ninguno a 100% de los niveles típicos de tungsteno.

En una realización, el material de soporte del catalizador está sustancialmente libre de la presencia de tungsteno. En otra realización, el catalizador está sustancialmente libre de tungsteno. En una realización, el material de soporte del catalizador está sustancialmente libre de la presencia de tungsteno en una cantidad de menos de aproximadamente 1% en peso del material de soporte del catalizador total.

"Sustancialmente libre" permite expresamente la presencia de cantidades traza de la sustancia referida respectiva individualmente o en una combinación de dos o más, tal como tungsteno o hierro, y no se limita a un valor preciso especificado y puede incluir valores que difieren del valor especificado. En una realización, "sustancialmente libre" permite expresamente la presencia de trazas de tungsteno en menos de aproximadamente 1%, en menos de aproximadamente 0,5% y menos de aproximadamente 0,1%, individualmente o en combinación. "Sustancialmente libre" permite expresamente la presencia de las cantidades traza respectivas de una sustancia referida tal como tungsteno pero no requiere la presencia de la sustancia referida, tal como tungsteno.

Debe entenderse que los diseños de formas de sílice de bajo peso para reducir la volatilidad de Mo en los ejemplos anteriores pueden usarse para reducir la volatilidad de otros metales y sustancias tales como, pero sin limitación, óxido de tungsteno, óxido de vanadio, óxido de bismuto, óxido de plomo y similares, individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

El lenguaje aproximado, como se usa en este documento a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones,

puede aplicarse para modificar cualquier representación cuantitativa o cualitativa que pueda variar permisiblemente sin dar como resultado un cambio en la función básica con la que está relacionado. En consecuencia, un valor modificado por un término como "menor que aproximadamente" o "sustancialmente libre de" no debe limitarse a un valor preciso específico y puede incluir valores que difieren del valor especificado. En al menos algunos casos, el lenguaje aproximado puede corresponder a la precisión de un instrumento para medir el valor. Además, "eliminar o reducir NO_x" puede usarse en combinación con un término e incluir una cantidad variable de eliminación de NO_x y no debe limitarse a un valor preciso especificado y puede incluir valores que difieren de un valor especificado.

Fosfato y tungsteno

En otras realizaciones, el material de soporte del catalizador tiene más que una pequeña presencia de tungsteno, es decir, el material de soporte del catalizador no está sustancialmente libre de la presencia de tungsteno. El nivel de tungsteno puede reducirse al menos en un 80% en comparación con los materiales de soporte de catalizador y catalizador convencionales. Los niveles de tungsteno pueden reducirse en al menos un 35% en comparación con los materiales y catalizadores de soporte de catalizador convencionales. Los niveles de tungsteno pueden reducirse en al menos un 10% en comparación con los materiales y catalizadores de soporte de catalizador convencionales.

En una realización, el material de soporte de catalizador tiene una relación molar de fósforo para tungsteno de aproximadamente 0,2:1 o mayor, el catalizador resultante mostró disminución de oxidación de SO₂ sin reducir significativamente conversión de NO_x. En algunas realizaciones, se agrega fosfato en una cantidad para lograr una relación molar de fósforo a en un intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 4:1. De manera similar, cuando están presentes tungsteno y molibdeno, se agrega fosfato a niveles para lograr una relación molar de fósforo a tungsteno más molibdeno de aproximadamente 0,2:1 o mayor, y en algunas realizaciones, a niveles para lograr una relación molar de fósforo a tungsteno más molibdeno en el rango de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 4:1.

En una realización, el método comprende además el Paso 270 de lavado y calcinación de la mezcla TiO₂-MoO₃-SiO₂.

La invención incluye otra realización de un método que hace un material de soporte de catalizador. El método incluye: a) proporcionar una suspensión de titania anatasa; y b) combinar la suspensión de titania anatasa con i) uno o más inhibidores de volatilidad que comprenden una forma de sílice de bajo peso molecular; y ii) promotor primario que comprende óxido de molibdeno para formar una mezcla de TiO₂-MoO₃-SiO₂. Las formas de sílice de bajo peso molecular incluyen formas de sílice que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm y un peso molecular promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

El solicitante ha descubierto inesperadamente que los inhibidores de volatilidad que comprenden una forma de sílice de bajo peso molecular pueden reducir la volatilidad de Mo en comparación con los métodos convencionales de suspensión de sílice coloidal o suspensión acuosa de sólidos ahumados. Además, el solicitante también ha descubierto que los niveles de tungsteno pueden reducirse o reemplazarse con Mo usando Mo en combinación con inhibidores de volatilidad que comprenden una forma de sílice de bajo peso molecular para controlar la volatilidad de Mo.

Debe apreciarse que las realizaciones de la invención incluyen proporcionar una pluralidad de inhibidores de volatilidad que difieren entre sí. La pluralidad de inhibidores de volatilidad puede tener varias características.

Aunque las realizaciones de la invención se han descrito con un inhibidor de la volatilidad que comprende formas de sílice de bajo peso molecular, debe entenderse que las realizaciones de la invención no se limitan solo a proporcionar inhibidores de la volatilidad que incluyen formas de sílice de bajo peso molecular e incluyen además proporcionando otras formas de inhibidores de volatilidad.

En una realización, además de proporcionar un inhibidor de la volatilidad que comprende una forma de sílice de bajo peso molecular, el método incluye además proporcionar otro inhibidor de la volatilidad que no incluye una forma de sílice de bajo peso molecular. Por lo tanto, en una realización, la cantidad total de inhibidor de volatilidad presente en el material de soporte del catalizador se define como la suma de inhibidores de volatilidad que comprende una forma de sílice de bajo peso molecular y otras formas de inhibidores de volatilidad que no incluyen una forma de sílice de bajo peso molecular.

En una realización, el inhibidor de volatilidad que comprende una forma de sílice de bajo peso molecular comprende más del 50% del inhibidor de volatilidad total presente en el material de soporte del catalizador. En una realización particular, la forma de sílice de bajo peso molecular que comprende más del 50% del inhibidor de volatilidad total presente en el material de soporte del catalizador incluye una o más formas de sílice de bajo peso molecular que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm o peso molecular promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

Aunque las realizaciones de la invención se han descrito con un promotor primario que comprende óxido de molibdeno, debe entenderse que las realizaciones de la invención no se limitan a proporcionar solo el promotor primario que incluye óxido de molibdeno e incluyen proporcionar otras formas, entendiéndose que las realizaciones de la invención

no se limitan solo a proporcionar promotores primarios.

Material de soporte del catalizador

5 Las realizaciones de la invención también incluyen materiales de soporte de catalizador. En una realización, el material de soporte del catalizador incluye: de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% en peso de dióxido de titania anatasa; de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% MoO_3 % en peso; y de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de SiO_2 en formas de bajo peso molecular. Las formas de bajo peso molecular de SiO_2 incluyen una o más formas de sílice que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm y un peso molecular promedio (MW) de <44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos como se discutió anteriormente. En una realización particular, el material de soporte de catalizador comprende opcionalmente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,5% de P.

15 En otra realización, el material de soporte del catalizador comprende de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% en peso de partículas de titania anatasa, de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 5% en peso de MoO_3 , y de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 5% en peso de SiO_2 en formas de bajo peso molecular. Las formas de bajo peso molecular de SiO_2 incluyen una o más formas de sílice como se discutió anteriormente, individualmente o en una combinación de dos o más de las mismas como se discutió anteriormente. En una realización particular, el material de soporte de catalizador comprende opcionalmente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,5% de P.

25 En una realización del material de soporte de catalizador, SiO_2 comprende nanopartículas que tienen diámetros de menos de 4 nm. En otra realización, SiO_2 en el material de soporte catalítico comprende bajo peso molecular de SiO_2 que tiene un peso molecular de menos de 44.000. En aún otra realización, SiO_2 en el material de soporte catalítico comprende más de 50% de átomos de silicio en los ambientes de coordinación de Q^3 , Q^2 , Q^1 y Q^0 .

30 En una realización, el material de soporte catalítico tiene un área superficial BET de al menos $50 \text{ m}^2/\text{g}$. En otra forma de realización del soporte de catalizador, SiO_2 está presente en un valor de monocapa fraccionado de menos de 0,5 antes de calcinarse el material soporte de catalizador.

35 En una realización, el material de soporte del catalizador incluye partículas de titania anatasa, un promotor primario que comprende óxido de molibdeno; una relación molar de fósforo a molibdeno en un rango de aproximadamente 0:1 a aproximadamente 4:1, y un inhibidor de volatilidad que comprende formas de sílice de bajo peso molecular. Las formas de sílice de bajo peso molecular incluyen formas de sílice que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm y un peso molecular promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos. Debe apreciarse que las realizaciones de tales materiales de soporte de catalizador que comprenden inhibidores de volatilidad incluyen uno o más inhibidores de volatilidad descritos anteriormente, individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

40 Otra realización del material de soporte del catalizador incluye una fórmula general de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3\text{-SiO}_2$, en donde el dióxido de titania está sustancialmente en forma de anatasa y el óxido de silicio tiene un tamaño medio ponderado en volumen inferior a 4 nm y un peso molecular promedio de menos de 44.000.

45 También debe apreciarse que el material de soporte catalítico incluye el producto de reacción de óxido de titania anatasa entre sí, el producto de reacción de MoO_3 entre sí, el producto de reacción de P entre sí, el producto de reacción de SiO_2 entre sí y también el producto de reacción de los óxidos de los elementos entre sí en general.

Método de fabricación de un catalizador

50 Con referencia a la FIG. 3, a continuación se describe una realización de la invención para hacer un catalizador. FIG. 3 es un diagrama de flujo de una realización de un método que hace un catalizador y está limitado por el orden o la frecuencia de los pasos a menos que se indique expresamente.

55 El método incluye el Paso 310 de combinar la mezcla de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3\text{-SiO}_2$ con V_2O_5 para formar un catalizador de vanadio. El método puede comprender además opcionalmente el Paso 320 de calcinación del catalizador de vanadio, tal como alrededor de 600°C .

Catalizador

60 Las realizaciones de la invención también incluyen catalizadores. En una realización, el catalizador incluye de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% en peso de dióxido de titania anatasa; de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de MoO_3 , de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de SiO_2 , y de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3% en peso de V_2O_5 . SiO_2 incluye una forma de bajo peso molecular que tiene un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm y un peso molecular promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos. En una realización particular, el catalizador opcionalmente comprende de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,5% en peso de P.

En una realización, el catalizador incluye de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% de las partículas de peso de titanía de anatasa, de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 5% en peso de MoO_3 , de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de SiO_2 , y de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3% en peso de V_2O_5 . El SiO_2 incluye una forma de sílice de bajo peso molecular que tiene un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm y un peso molecular promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos. En una realización particular, el catalizador opcionalmente comprende de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 2,5% en peso de P.

En otra realización, el catalizador comprende de aproximadamente 0,3% a aproximadamente 1,5% en peso de V_2O_5 . En otra realización más, el catalizador comprende de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 0,9% en peso de V_2O_5 .

Uso del catalizador

Las realizaciones de la invención también incluyen métodos para usar los catalizadores para reducir el contenido de óxido de nitrógeno del líquido o gas que contiene óxido de nitrógeno. Un método incluye poner en contacto el gas de óxido de nitrógeno o líquido con un catalizador durante un tiempo suficiente para reducir el nivel de NO_x en el gas que contiene óxido de nitrógeno o líquido. En una realización, el catalizador incluye de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% en peso de dióxido de titanía anatasa, de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de MoO_3 , de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3% en peso de V_2O_5 , y de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10% en peso de SiO_2 en formas de bajo peso molecular. Las formas de bajo peso molecular de SiO_2 incluyen una o más formas de sílice que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm y un peso molecular promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos. En una realización particular, el catalizador opcionalmente comprende de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,5% en peso de P.

Debería apreciarse que las realizaciones de la invención incluyen métodos para reducir el contenido de óxido de nitrógeno de un líquido o gas que contiene óxido de nitrógeno poniendo en contacto el nitrógeno gas o líquido que contiene óxido con una o más realizaciones de los catalizadores descritos anteriormente, individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

Los aditivos reductores de NO_x descritos anteriormente se pueden añadir como una estructura formada como un monolito o un producto extruido en un reactor de lecho fijo cualesquiera sistemas de reactor-regenerador convencionales, a sistemas de lecho fluidizado, a los sistemas que implican el transporte o la circulación continua de catalizadores/aditivos entre la zona de reacción y la zona de regeneración, y similares. Típicos de los sistemas de lecho circulante son el lecho móvil convencional y los sistemas de reactor-regenerador de lecho fluidizado. Los catalizadores reductores de NO_x pueden usarse en una cantidad de al menos 1%; al menos 2%; o al menos 5%; en una cantidad de al menos aproximadamente el 10% del inventario del regenerador; o en una cantidad de al menos aproximadamente el 20% del inventario del regenerador para reducir el contenido de óxido de nitrógeno.

Las realizaciones de los métodos también incluyen poner en contacto el gas que contiene óxido de nitrógeno en presencia de uno o más agentes reductores tales como amoníaco, hidrocarburos, hidrógeno, monóxido de carbono y similares, individualmente o en combinación de dos o más de los mismos, con una o más realizaciones de los catalizadores descritos en realizaciones de la invención en diversas condiciones ambientales, tales como condiciones ambientales de combustión completa y bajo contenido de oxígeno. Los ejemplos de condiciones ambientales de bajo oxígeno incluyen, entre otros, unidades de combustión parcial, modo mixto, unidades de combustión completa con mala circulación de aire, etc.

Otra realización incluye poner en contacto un gas que contiene óxido de nitrógeno o líquido con un catalizador durante un tiempo suficiente para reducir el nivel de NO_x en el gas que contiene óxido de nitrógeno o líquido, en donde el catalizador se hace por:

(a) proporcionar una suspensión de titanía anatasa; y

(b) combinar la suspensión de titanía anatasa con i) una o más formas de sílice de bajo peso molecular y ii) una fuente de Mo, para formar una mezcla de $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3\text{-SiO}_2$, comprendiendo además la provisión de una cantidad de fosfato a la suspensión de titanía anatasa; en donde el material de soporte de catalizador comprende de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% en peso de dióxido de titanía de anatasa; de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de MoO_3 ; de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de SiO_2 en una forma de bajo peso molecular; y de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 2,5% en peso de P.

Las formas de sílice de bajo peso molecular incluyen formas de sílice que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm y un peso molecular promedio de menos de 44.000, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

Debería apreciarse que la realización de la invención incluye métodos para reducir el contenido de óxido de nitrógeno

del líquido o gas que contiene óxido de nitrógeno poniendo en contacto el gas o líquido que contiene óxido de nitrógeno con uno o más catalizadores fabricados mediante realizaciones de los métodos descritos anteriormente, ya sea individualmente o en una combinación de dos o más de los mismos.

Los aditivos reductores de NO_x descritos anteriormente se pueden agregar como una estructura formada tal como un monolito o un extruido en un reactor de lecho fijo o cualquier sistema reactor-regenerador convencional, a sistemas de lecho fluidizado, a sistemas que implican un transporte o circulación continua de catalizadores/aditivos entre la zona de reacción y la zona de regeneración, y similares. Típicos de los sistemas de lecho circulante son el lecho móvil convencional y los sistemas de reactor-regenerador de lecho fluidizado. Los catalizadores reductores de NO_x pueden usarse en una cantidad de al menos 1%; al menos 2%; o al menos 5%; en una cantidad de al menos aproximadamente el 10% del inventario del regenerador; o en una cantidad de al menos aproximadamente el 20% del inventario del regenerador para reducir el contenido de óxido de nitrógeno.

Las realizaciones de los métodos también incluyen poner en contacto el gas que contiene óxido de nitrógeno en presencia de un agente reductor tal como amoníaco, hidrocarburos, hidrógeno, monóxido de carbono y similares con una o más realizaciones de los catalizadores descritos en realizaciones de invención en diversas condiciones ambientales, tales como condiciones de combustión completa y bajas condiciones de oxígeno. Los ejemplos de condiciones ambientales de bajo oxígeno incluyen, entre otros, unidades de combustión parcial, modo mixto, unidades de combustión completa con mala circulación de aire, etc.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran las características de las realizaciones de la invención y no pretenden limitar la invención a las mismas. Aunque algunas partes de los ejemplos 1-12e están escritas en tiempo presente, los ejemplos se realizaron e ilustraron diferencias no limitantes entre las realizaciones de esta invención en comparación con las técnicas convencionales.

La volatilidad del molibdeno se determinó de la siguiente manera. 0,2 g de catalizador (0,7-1,2 mm de tamaño de partícula TiO_2 - SiO_2) es soportado por lana de cuarzo en un tubo de cuarzo OD de 9" (228,6 mm) de largo y 3/8" (9,5 mm) de diámetro externo equipado en ambos extremos con rótulas abiertas. Se añaden 0,2 g de 255 m^2/g de alúmina gamma (Alfa-Aesar de 0,7-1,4 mm de tamaño de partícula) desde el extremo opuesto del tubo para evitar la contaminación cruzada. También está suspendido en un tapón de lana de vidrio de cuarzo. El tubo se une a través de las rótulas a un reactor de flujo de tapón. La temperatura se eleva a 700°C y un gas portador de composición de 10% de vapor de agua, 10% de O_2 , 500 ppm de NO , 500 ppm de NH_3 , el balance de N_2 se pasa sobre el catalizador hacia el lecho de alúmina. Después de 2 horas, se enfrían los lechos de catalizador y alúmina. El catalizador se elimina de un extremo del tubo y la alúmina se elimina del otro extremo para evitar la contaminación cruzada. Cada muestra de polvo se disuelve con HF y se analiza por separado con ICPOES (espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente) para determinar el contenido de Mo. El molibdeno sublimado del catalizador se calcula dividiendo la cantidad de Mo en la alúmina por la suma de molibdeno presente en los soportes de titania y alúmina. El balance de masa para el experimento se calcula dividiendo la suma de Mo detectada en los soportes de titania y alúmina después del tratamiento hidrotérmico por la cantidad de Mo medida en el soporte de titania antes del tratamiento hidrotérmico.

La conversión de DeNO_x se determinó usando un catalizador en forma de polvo sin conformación adicional. Un reactor de cuarzo de 3/8" (9,5 mm) contiene 0,2 g de catalizador soportado en lana de vidrio. La composición de alimentación es de 1000 ppm de NO , 5% de O_2 , 5% de H_2O , cantidades variables de NH_3 de 0 a 1200 ppm, y balance de N_2 . La conversión de NO se mide a 250, 350 y 450°C a presión atmosférica y se registra en función del aumento de la presión parcial de amoníaco en la alimentación del reactor. El efluente del reactor se analiza con un detector infrarrojo para determinar la conversión de NO y el deslizamiento de NH_3 .

La oxidación de SO_2 se determinó con un catalizador en forma de polvo sin conformación adicional. Un reactor de cuarzo de 3/8" contiene 0,2 g de catalizador soportado sobre lana de vidrio. La composición de alimentación es 500 ppm de SO_2 , 20% de O_2 , balance de N_2 . La velocidad espacial es 29,5 $1/\text{g}\cdot\text{cat}\cdot\text{h}$ calculada en condiciones ambientales. Los datos de conversión se registran a 550°C.

Ejemplo 1

Una realización de los conceptos inventivos actualmente descritos y/o reivindicados se preparó de la siguiente manera. Una muestra de 370,7 g de suspensión de hidrolizado de titania anatasa (26,3% de sólidos), producida a través del proceso de sulfato (nombre comercial - GI de Millennium Inorganic Chemicals), se calienta a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada, y la temperatura se mantiene a 60°C durante toda la preparación. El pH se ajusta a 4 con hidróxido de amonio diluido. Se prepara una solución diluida (1% en peso de SiO_2) de silicato de sodio añadiendo 1,7 g de silicato de sodio Inobond Na-4011 (29,4% en peso de SiO_2) a 48,4 g de agua desionizada. Una porción de 20 g (según la base recibida) de resina de intercambio iónico ácido fuerte Dowex™ 650C en forma de H se pesa y se coloca en una columna de bureta. (La resina de intercambio iónico Dowex™ 650C en forma de H se usó en los ejemplos a continuación y está disponible por The Dow Chemical Company, EE.UU.) La solución diluida de silicato

se agrega a través de la columna que contiene la resina de intercambio iónico a la suspensión a una velocidad de 5 ml./min. Después de completar la adición, la resina de intercambio iónico en la columna se enjuaga con 10 ml de agua desionizada añadida a una velocidad de 5 ml/min en la suspensión de titania. El pH se ajusta nuevamente a 4 con hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 20 min. Se prepara una segunda solución disolviendo 3,68 g de heptamolibdato de amonio y 0,55 g de ácido fosfórico al 85% en 20 ml de agua. Esta solución se agrega a la suspensión a través de la columna de intercambio iónico a una velocidad de 5 ml/min, y después de que se completa la adición, el pH de la mezcla se ajusta a 4 con hidróxido de amonio diluido y se deja reaccionar durante 10 min. La mezcla se filtra, se enjuaga con 1,0 litro de agua desionizada, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 horas. La carga diana para el soporte del catalizador es 0,5% en peso de SiO₂, 0,15% en peso P y 2% en peso Mo.

Antes de los estudios de volatilidad, se agrega 1,3% en peso de vanadio a la muestra mediante el siguiente método. Una muestra de 20 g del soporte preparado se suspende en 50 µl de agua. A esto, se añaden pentóxido de vanadio [V₂O₅] (0,266 g) y monoetanolamina [HOCH₂CH₂NH₂] (0,222 g) y la temperatura de la mezcla se eleva a 60°C. El pH se ajusta a 8 con hidróxido de amonio y la mezcla se deja agitar durante 15 minutos. Los sólidos se separan por filtración, se secan a 100°C durante 6 horas y se calcinan a 600°C durante 6 horas en aire.

Antes de la prueba de DeNO_x y la medición de la oxidación de SO₂, se agrega 0,9% de vanadio a la muestra mediante el siguiente método. Una muestra de 20 g del soporte preparado se suspende en 50 µl de agua. A esto, se añaden pentóxido de vanadio (0,184 g) y monoetanolamina (0,154 g) y la temperatura de la mezcla se eleva a 60°C. El pH se ajusta a 8 con hidróxido de amonio y la mezcla se deja agitar durante 15 minutos. Los sólidos se separan por filtración, se secan a 100°C durante 6 horas y se calcinan a 600°C durante 6 horas en aire.

Ejemplo 2

En una segunda realización del método, el orden de adición de sílice y las soluciones de molibdeno y fósforo se invirtieron de tal manera que la solución de molibdeno y fósforo se agrega a través de la columna de intercambio de iones antes de la solución de sílice. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 1

Una muestra de 440,0 g de suspensión de hidrolizado de titania anatasa (23,2% de sólidos) se calienta a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada y la temperatura se mantiene durante toda la preparación. Se prepara una solución de molibdeno disolviendo 4,64 g de heptamolibdato de amonio en 100 ml de agua y esta solución se agrega directamente a la suspensión. El pH se ajusta a 5 con hidróxido de amonio y se deja mezclar 10 min. La mezcla se filtra, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 h. La carga diana es 2% en peso de Mo. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 2

Se prepara un soporte como se describe en el Ejemplo Comparativo 1 pero con la excepción de que el filtrado se lava con 1 litro de agua desionizada para eliminar los iones espectadores solubles como el amoníaco antes del secado y la calcinación. La carga diana es 2% en peso de Mo. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3a (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Una muestra de 183,3 g de suspensión de hidrolizado de titania anatasa (26,6% de sólidos) se calienta a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada y la temperatura se mantiene durante toda la preparación. Se prepara una solución de molibdeno disolviendo 1,84 g de heptamolibdato de amonio en 20 ml de agua. Esta solución se agrega a la suspensión. Una vez completada la adición, el pH de la mezcla se ajusta a 5 con una solución diluida de hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 10 minutos. Una solución diluida (1% en peso SiO₂) de silicato de sodio se prepara añadiendo 0,85 g de Inobond Na-4011 silicato de sodio (29,4% en peso como SiO₂) a 24,1 g de agua desionizada. Se pesa una porción de 10 g (según la base recibida) de resina de intercambio iónico ácido fuerte (forma H de Dowex™ 650C) y se coloca en una columna de bureta. La solución diluida de silicato se agrega a través de la columna que contiene la resina de intercambio iónico a la suspensión a una velocidad de 10 ml/min. Luego se enjuaga la columna con 10 ml de agua desionizada a una velocidad de alimentación de 10 ml/min. El pH se ajusta nuevamente a 5 con hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 20 minutos. La mezcla se filtra, se enjuaga con 500 ml de agua DI, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 horas. La carga diana es 0,5% en peso de SiO₂ y 2% en peso de Mo. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3b (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Se prepara un soporte de catalizador como se describe en el Ejemplo 3a con la excepción de que el orden de adición de molibdeno y sílice se invierte de tal manera que se agrega sílice antes del molibdeno. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Los resultados de las pruebas de volatilidad se muestran en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Ejemplo	Mo en catalizadores antes de la prueba	Mo en catalizadores después de la prueba	Mo en alúmina	Equilibrio de masas	Mo retenido	Pérdida de Mo
	(g)	(g)	(g)			
Ejemplo 1	1,91	1,82	0,07	99,0%	96,3%	3,7%
Ejemplo 2	1,98	1,84	0,12	99,0%	93,9%	6,1%
Ejemplo comparativo 1	2,07	1,44	0,61	99,0%	70,2%	29,5%
Ejemplo comparativo 2	1,98	1,76	0,33	105,6%	84,2%	15,8%
Ejemplo 3a	1,82	1,86	0,16	111,0%	92,1%	7,9%
Ejemplo 3a	1,98	1,82	0,12	98,0%	93,8%	6,2%
Ejemplo 3a	1,99	1,89	0,11	100,5%	94,5%	5,5%
Ejemplo 3a	1,96	1,86	0,13	101,5%	93,5%	6,5%
Ejemplo 3a	1,94	1,83	0,15	102,1%	92,4%	7,6%
Ejemplo 3a	2,05	1,93	0,13	100,5%	93,7%	6,3%
Ejemplo 3b	1,92	1,79	0,13	100,0%	93,2%	6,8%
Ejemplo 3b	1,97	1,88	0,12	101,5%	94,0%	6,0%
Ejemplo 3b	1,90	1,79	0,16	102,6%	91,8%	7,2%
Ejemplo 3b	1,96	1,93	0,13	105,1%	93,7%	6,3%
Ejemplo 3b	1,95	1,82	0,16	101,6%	91,9%	8,1%
Promedio Ejemplo 3				102,2%	93,1%	6,9%

El Ejemplo Comparativo 2 en relación con el Ejemplo Comparativo 1 muestra las ventajas de eliminar iones espectadores usando una etapa de lavado con un exceso de 10 veces de agua desionizada. Dicha evidencia demuestra que una ventaja de una realización de la invención incluye la retención de molibdeno. El Ejemplo 1 muestra una atenuación adicional significativa de la volatilidad del molibdeno. Además, la comparación del Ejemplo 1 con el Ejemplo 2 muestra que la volatilidad del molibdeno está al menos parcialmente relacionada o influenciada por el orden en que se añaden sílice versus molibdeno y fósforo usando la columna de intercambio iónico. El Ejemplo 3 representa 11 repeticiones tanto del método de preparación como de la prueba de volatilidad. Estos resultados muestran la variabilidad de las pruebas, además de demostrar que el orden de adición no es importante para composiciones que incluyen solo molibdeno y sílice. Además, las repeticiones demuestran que este sencillo método de preparación también es eficaz para reducir la volatilidad del Mo en relación con los Ejemplos comparativos.

Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Para mostrar el efecto de aumentar el contenido de sílice sobre la volatilidad del molibdeno, los soportes del catalizador se preparan como se describe en el Ejemplo 3b con la excepción de que la carga de sílice diana se incrementa al 0,75% (Ejemplo 4a) y al 1,0% (Ejemplo 4b). Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 3

Para mostrar las ventajas inesperadas de añadir sílice a través de la columna de intercambio iónico, se prepara un soporte de catalizador comparable usando sílice coloidal. Se calientan 182,0 g de suspensión de hidrolizado de titanía anatasa (26,8% de sólidos) a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada y la temperatura se mantiene durante toda la preparación. Se prepara una solución de molibdeno disolviendo 1,84 g de heptamolibdato de amonio en 20 ml de agua. Esta solución se agrega a la suspensión. Una vez completada la adición, el pH de la mezcla se ajusta a 5 con hidróxido de amonio diluido y se deja reaccionar durante 10 minutos. Una dispersión coloidal de sílice (nombre comercial - Ludox AS-30 de Grace Davison (30% de sólidos)) se diluye mezclando 1 g con 29 g de agua desionizada, y se añaden 25 ml a la suspensión de titanía. El pH se ajusta nuevamente a 5 con hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 20 minutos. La mezcla se filtra, se enjuaga con 500 ml de agua DI, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 horas. Las cargas diana son 0,5% en peso de SiO₂ y 2% en peso de Mo. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 4

Para mostrar la ventaja inesperada de añadir sílice a través de la columna de intercambio iónico, se prepara un soporte de catalizador comparable usando sílice pirógena. Se calientan 182,0 g de suspensión de hidrolizado de titania anatasa (26,8% de sólidos) a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada y la temperatura se mantiene durante toda la preparación. Se prepara una solución de molibdeno disolviendo 1,84 g de heptamolibdato de amonio en 20 ml de agua. Esta solución se agrega a la suspensión y, después de que se completa la adición, el pH de la mezcla se ajusta a 5 con una solución diluida de hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 10 minutos. Se prepara una suspensión de sílice pirógena (nombre comercial - Aerosil 200 de Evonik) añadiendo 0,25 g a 25 ml y añadiendo esto a la suspensión de titania. El pH se ajusta nuevamente a 5 con hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 20 minutos. La mezcla se filtra, se enjuaga con 500 ml de agua DI, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 horas. Las cargas diana son 0,5% en peso de SiO₂ y 2% en peso de Mo. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Para mostrar el efecto de añadir sílice y molibdeno a través de la columna de intercambio iónico, la preparación se modifica de la siguiente manera.

Una muestra de 370,7 g de suspensión de hidrolizado de titania anatasa (26,3% de sólidos) se calienta a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada y la temperatura se mantiene durante toda la preparación. El pH se ajusta a 5 con una solución diluida de hidróxido de amonio. Se prepara una solución diluida (1% en peso de SiO₂) de silicato de sodio añadiendo 1,7 g de silicato de sodio Inobond Na-4011 (29,4% en peso de SiO₂) a 48,4 g de agua desionizada. Se añaden 3,68 g de heptamolibdato de amonio a la solución de sílice. Una porción de 20 g (según la base recibida) de resina de intercambio iónico ácido fuerte (forma H de Dowex™ 650C) se pesa y se coloca en una columna de bureta. La solución diluida de silicato y molibdeno se agrega a través de una columna que contiene la resina de intercambio iónico a la suspensión a una velocidad de 5 ml/min. El pH se ajusta nuevamente a 5 con hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 20 minutos. La mezcla se filtra, se enjuaga con 1,0 litro de agua desionizada, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 horas. Las cargas diana son 0,5% en peso de SiO₂ y 2% en peso de Mo. Se agrega vanadio de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 6a (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Para mostrar que el molibdeno y la sílice se pueden agregar de varias maneras efectivas para reducir la volatilidad del Mo, el método de preparación se varió de la siguiente manera.

Una muestra de 370,7 g de suspensión de hidrolizado de titania anatasa (26,3% de sólidos) se calienta a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada y la temperatura se mantiene durante toda la preparación. El molibdeno se combina con la suspensión para lograr una carga de 0,5% en peso de Mo al agregar 0,92 g de heptamolibdato de amonio. El pH se ajusta a 5 con hidróxido de amonio diluido. Se prepara una solución diluida (1% en peso de SiO₂) de silicato de sodio añadiendo 1,7 g de silicato de sodio Inobond Na-4011 (29,4% en peso de SiO₂) a 48,4 g de agua desionizada. Se añaden 2,76 g de heptamolibdato de amonio a la solución de sílice para una proporción diana de 1,5% de Mo y para hacer que la carga total de Mo del soporte sea del 2% en peso. Una porción de 20 g (según la base recibida) de resina de intercambio iónico ácido fuerte (forma H de Dowex™ 650C) se pesa y se coloca en una columna de bureta. La solución diluida de silicato y molibdeno se agrega a través de una columna que contiene la resina de intercambio iónico a la suspensión a una velocidad de 5 ml/min. El pH se ajusta nuevamente a 5 con hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 20 minutos. La mezcla se filtra, se enjuaga con 1,0 litro de agua desionizada, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 horas. Las cargas diana son 0,5% en peso de SiO₂ y 2% en peso de Mo, en las que se agrega 0,5% en peso de Mo directamente a la suspensión y 1,5% en peso con la solución de sílice a través de la columna de intercambio iónico. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 6b (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Se prepara un soporte de catalizador como se describe en el Ejemplo 6a con la excepción de que se agrega 1,0% en peso de Mo directamente a la suspensión y se agrega 1,0% en peso con la solución de sílice a través de la columna de intercambio iónico para un total de 2% en peso de Mo agregado al soporte. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 6c (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Se prepara un soporte de catalizador como se describe en el Ejemplo 6a, con la excepción de que se agrega 1,5% en peso de Mo a la suspensión directamente y se agrega 0,5% en peso con la solución de sílice a través de la columna de intercambio iónico para un total de 2% en peso de Mo agregado al soporte. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 7a (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Para mostrar el efecto que el fósforo tiene sobre la reducción de la volatilidad del molibdeno, se prepararon los siguientes soportes.

Una muestra de 348,8 g de suspensión de hidrolizado de titanía anatasa (27,9% de sólidos) se calienta a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada y la temperatura se mantiene durante toda la preparación. El pH se ajusta a 4 con una solución diluida de hidróxido de amonio. Se prepara una solución de molibdeno y fósforo disolviendo 3,68 g de heptamolibdato de amonio y 0,55 g de ácido fosfórico al 85% en 20 ml de agua. Se pesa una porción de 10 g (según la base recibida) de resina de intercambio iónico ácido fuerte (forma H de Dowex™ 650C) y se coloca en una columna de bureta. La solución de molibdeno y fósforo se agrega a través de la columna que contiene la resina de intercambio iónico a la suspensión a una velocidad de 5 ml/min. El pH se ajusta nuevamente a 4 con hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 20 min. La mezcla se filtra, se enjuaga con 1,0 litro de agua desionizada, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 horas. Las cargas diana son 0,15% en peso de P y 2% en peso de Mo. Se agrega vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 7b (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Una muestra de 348,8 g de suspensión de hidrolizado de titanía anatasa (27,9% de sólidos) se calienta a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada y la temperatura se mantiene durante toda la preparación. El pH se ajusta a 4 con hidróxido de amonio diluido. Se prepara una solución de molibdeno y fósforo disolviendo 3,68 g de heptamolibdato de amonio y 0,55 g de ácido fosfórico al 85% en 20 ml de agua. La solución de molibdeno y fósforo se agrega directamente a la suspensión a una velocidad de 5 ml/min. El pH se ajusta nuevamente a 4 con hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 20 min. La mezcla se filtra, se enjuaga con 1,0 litro de agua desionizada, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 horas. Las cargas diana son 0,15% en peso P y 2% en peso Mo.

Los resultados de las pruebas de volatilidad para los Ejemplos 4-7 (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento) y los Ejemplos comparativos 3 y 4 se muestran en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Ejemplo	Mo en catalizadores antes de la prueba	Mo en catalizadores después de la prueba	Mo en alúmina	Equilibrio de masas	Mo retenido	Pérdida de Mo
	(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)			
Ejemplo 4a	1,86	1,80	0,11	102,7%	94,2%	5,8%
Ejemplo 4b	1,89	1,84	0,10	102,4%	95,1%	4,9%
Ejemplo comparativo 3	2,00	1,75	0,34	104,5%	83,7%	16,3%
Ejemplo comparativo 4	1,97	1,81	0,32	108,1%	85,0%	15,0%
Ejemplo 5	1,81	1,59	0,05	90,6%	96,9%	3,1%
Ejemplo 6b	1,91	1,92	0,06	103,6%	97,0%	3,0%
Ejemplo 6c	1,90	1,90	0,08	104,2%	96,0%	4,0%
Ejemplo 6d	1,93	1,82	0,09	99,1%	95,2%	4,8%
Ejemplo 7a	1,90	1,68	0,23	100,5%	88,0%	12,0%
Ejemplo 7b	1,97	1,79	0,19	100,5%	90,4%	9,6%

Los Ejemplos 4-7 no están de acuerdo con la invención reivindicada en este documento. Los resultados del Ejemplo 4 sugieren que aumentar el contenido de sílice del soporte mejora la retención de Mo. Los ejemplos comparativos 3 y 4 muestran que ni la sílice coloidal ni ahumada añadida a la preparación del soporte del catalizador tienen efecto alguno medible sobre la volatilidad del molibdeno en contraste con lo que demuestra la mejora obtenida al agregar sílice a través de la columna de intercambio iónico. Los ejemplos 5 y 6 muestran que el molibdeno se puede agregar en cualquier combinación directamente y a través de la columna de intercambio iónico en combinación con sílice mientras se mantiene la eficacia para reducir la volatilidad del Mo. Los ejemplos 7a y 7b muestran una reducción aparente de la volatilidad de Mo inducida por la adición de P y Mo a través del intercambio iónico en lugar de la adición directa a la suspensión, pero esta mejora no es en el mismo grado que la inducida por SiO₂ y Mo solo. Finalmente, la comparación del Ejemplo 3a y 3b (solo SiO₂ agregado) y el Ejemplo 7 (solo P agregado) con los Ejemplos 1, 5 y 6 (Si y P ambos agregados a la preparación del soporte) sugieren que la mejora en la retención de Mo inducida por la

combinación de Si y P es aditiva.

Ejemplo 8a

- 5 Se prepara un soporte de catalizador como se describe en el Ejemplo 2, con la excepción de que se añaden 0,73 g de ácido fosfórico al 85% para lograr una carga de P del 0,20% en peso.

Ejemplo 8b

- 10 Se prepara un soporte de catalizador como se describe en el Ejemplo 2, con la excepción de que se añaden 0,92 g de ácido fosfórico al 85% para lograr una carga de P del 0,25% en peso. Se agrega 0,9% de vanadio en cada caso como se describe en el Ejemplo 1.

15 Los rendimientos de los catalizadores preparados en los Ejemplos 2, 3a, 8a y 8b se comparan en la Figura 4. Aunque la adición de 0,15% en peso de P parece disminuir inicialmente la conversión total de NO_x y eso a un deslizamiento de 10 ppm, a medida que P aumenta a 0,2% en peso y 0,25% en peso también aumentan la conversión máxima de NO_x y la conversión de NO_x a 10 ppm de deslizamiento. Tales resultados son inesperados ya que se acepta comúnmente en la técnica que P actúa como un veneno para la conversión de NO_x. Y, aunque ciertas divulgaciones afirman que se puede agregar P a niveles en los que la conversión de NO_x no se ve comprometida (p. ej., ver, US20100183492, Kato et al.), La técnica anterior no revela ni sugiere que P pueda aumentar realmente la conversión de NO_x como se muestra arriba.

25 Los datos de la Figura 4 ayudan a generar valores enumerados en las tablas a continuación. La "conversión de NO_x a un deslizamiento de 10 ppm" se calcula como el valor medido a medida que la línea de tendencia cruza el deslizamiento de amoníaco de 10 ppm debido al aumento de la presión parcial de amoníaco en el reactor. La "conversión máxima de NO_x" se determina como el valor máximo de conversión a medida que la presión parcial de amoníaco aumenta de 0 a 1200 ppm.

Tabla 3

Ejemplo	Carga de fósforo	Conversión de NO _x a deslizamiento de 10 ppm		Conversión de NO _x máxima		Oxidación SO ₂
		@ 350C	@ 450C	@ 350C	@ 450C	@ 550C
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	0,15	42,5	77,9	97,5	97,6	10,0
2	0,15	39,3	63,7	72,9	96,1	10,5
3a	0,00	50,4	58,4	75,8	97,9	15,9
7a	0,15	68,7	89,8	82,1	99,4	12,4
7b	0,15	72,7	95,0	86,1	100,0	9,7
8a	0,20	73,2	95,9	81,7	100,0	11,3
8b	0,25	81,3	53,3	90,6	86,5	8,2

50 La comparación de los resultados del Ejemplo 3a a los de los Ejemplos 1, 2, 7a, 7b, 8a, y 8b muestra que, como se informó en la técnica anterior, la adición de fósforo para el soporte del catalizador disminuye oxidación de SO₂. Como se mencionó anteriormente, nuestros datos también muestran sorprendentemente que la conversión total de NO_x y que a 10 ppm de amoníaco aumenta el deslizamiento a medida que aumenta la carga de fósforo de 0,15 a 0,25% en peso para las pruebas de reactor realizadas a 350C. Sin embargo, parece pasar a través de un máximo de aproximadamente 0,20% en peso de P para las pruebas de reactor realizadas a 450°C. Los ejemplos 7a y 7b muestran que la actividad aumenta aún más en ausencia de sílice y que el grado de conversión de NO_x a 10 ppm de amoníaco puede verse influenciado por la manera en que se agregan molibdeno y fósforo al soporte, ya sea a través de la columna de intercambio iónico (7a) o directamente a la suspensión (7b).

Ejemplo 9a

Se prepara un soporte de catalizador como se describe en el Ejemplo 3a con la excepción de que se añaden 0,56 g de ácido fosfórico al 85% para lograr una carga de P al 0,15% en peso.

Ejemplo 9b

Se prepara un soporte de catalizador como se describe en el Ejemplo 3a con la excepción de que se agregan 0,73 g de ácido fosfórico al 85% para lograr una carga de P del 0,20% en peso.

5 Ejemplo 9c

Se prepara un soporte de catalizador como se describe en el Ejemplo 3a, con la excepción de que se añaden 1,10 g de ácido fosfórico al 85% para lograr una carga de P del 0,30% en peso.

10 Ejemplo 9d

Se prepara un soporte de catalizador como se describe en el Ejemplo 3a con la excepción de que se añaden 1,47 g de ácido fosfórico al 85% para lograr una carga de P del 0,40% en peso. En cada caso, se agrega 0,9% de vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

15 Ejemplo 10a

Para determinar si la eficacia del fósforo para aumentar la conversión de NO_x y disminuir la oxidación de SO₂ se limita a cuando se agrega en la preparación del soporte, la preparación del catalizador se modificó para combinar pequeñas cantidades de ácido fosfórico con pentóxido de vanadio.

Una muestra de 20 g del soporte preparado como se describe en el Ejemplo 1 se suspende en 50 ml de agua. A esto, se añaden pentóxido de vanadio (0,184 g) y monoetanolamina (0,154 g) y la temperatura de la mezcla se eleva a 60°C para lograr una carga de V₂O₅ diana del 0,9%. Se agrega fósforo a la suspensión al introducir 0,037 g de solución de H₃PO₄ al 85% para lograr una carga diana del 0,05% además del 0,15% ya presente en el soporte. El pH se ajusta a 8 con hidróxido de amonio y la mezcla se deja agitar durante 15 minutos. Los sólidos se separan por filtración, se secan a 100°C durante 6 horas y se calcinan a 600°C durante 6 horas en aire.

30 Ejemplo 10b

Se prepara un catalizador de la misma manera que se describe en el Ejemplo 10a con la excepción de que se añaden 0,074 g de ácido fosfórico al 85% para lograr una carga diana de 0,1% en peso de P además del 0,15% ya presente en el soporte.

35 El rendimiento del reactor de los Ejemplos 9 y 10 se muestra en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Ejemplo	Carga de fósforo total	Conversión de NO _x a deslizamiento de 10 ppm		Conversión de NO _x máxima		Oxidación SO ₂
		@ 350C	@ 450C	@ 350C	@ 450C	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
9a	0,15	61,5	87,4	75,5	100,0	12,8
9b	0,20	61,5	60,5	82,4	100,0	11,7
9c	0,30	54,8	59,8	78,5	99,9	10,4
9d	0,40	41,1	52,2	64,6	90,5	10,1
10a	0,20	70,7	82,6	79,9	94,3	11,0
10b	0,25	53,0	50,0	69,5	100,0	7,3

La tabla muestra que cuando el molibdeno y el fósforo se agregan directamente al soporte (Ejemplos 9a - 9d), la Conversión Máxima de NO_x aumenta inicialmente con la carga de P y pasa a través de una carga óptima de aproximadamente 0,2% en peso de P. Como se esperaba, la oxidación de SO₂ disminuye monotónicamente al aumentar la carga de P. Los ejemplos 10a y 10b muestran que agregar fósforo en dos pasos separados, es decir, durante la preparación del soporte con adición adicional durante la preparación del catalizador, también es efectivo para aumentar la conversión de NO_x a un óptimo con disminuciones cuando se agrega demasiado P. La comparación de los Ejemplos 8a, 9a y 10a muestra que hay algunas diferencias aparentes en la conversión de NO_x dependiendo de cómo se agregue el fósforo y/o el molibdeno.

65 Ejemplo 11

Para determinar si la mejora de la conversión de NO_x y la supresión de la oxidación de SO₂ se efectúa únicamente por P o si otros elementos son capaces de inducir las mismas mejoras, se analizaron azufre y sílice de la misma manera.

5 Ejemplo 11a (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Una muestra de 349,5 g de suspensión de hidrolizado de titanía anatasa (27,9% de sólidos) se calienta a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada y la temperatura se mantiene durante toda la preparación. El pH se ajusta a 4 con una solución diluida de hidróxido de amonio. Una porción de 20 g (según la base recibida) de resina de intercambio iónico ácido fuerte (forma H de Dowex™ 650C) se pesa y se coloca en una columna de bureta. Se prepara una solución disolviendo 3,68 g de heptamolibdato de amonio y 0,69 g de persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈) en 20 ml de agua, y la solución se agrega a la suspensión a través de la columna de intercambio iónico a una velocidad de 5 ml/min. Una vez completada la adición, el pH de la mezcla se ajusta a 4 con una solución diluida de hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 10 minutos. Una solución diluida (1% en peso SiO₂) de silicato de sodio se prepara añadiendo 1,7 g de Inobond Na-4011 silicato de sodio (29,4% en peso como SiO₂) a 48,4g de agua desionizada. La solución diluida de silicato se agrega a través de la columna que contiene la resina de intercambio iónico a la suspensión a una velocidad de 5 ml/min. Después de completar la adición, la resina de intercambio iónico en la columna se enjuaga con 10 ml de agua desionizada añadida a una velocidad de 5 ml/min en la suspensión de titanía. El pH se ajusta nuevamente a 4 con hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 20 min. La mezcla se filtra, se enjuaga con 1,0 litro de agua desionizada, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 horas. Las cargas diana son 0,5% en peso de SiO₂, 0,17% de S y 2% en peso de Mo. Se agrega 0,9% de vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

25 Ejemplo 11b (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

El soporte de catalizador se prepara como se describe en el Ejemplo 11a con la excepción de que 1,06 g de Inobond Na-4011 silicato de sodio (29,4% en peso como SiO₂) se sustituye por el persulfato de amonio en la solución de molibdeno. Las cargas diana son 0,8% en peso de SiO₂ y 2% en peso de Mo. Se agrega 0,9% de vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

30 Ejemplo 11c

El soporte del catalizador se prepara como se describe en el Ejemplo 11a con la excepción de que se añaden 0,55 g de ácido fosfórico al 85% y 0,35 g de persulfato de amonio a la solución de molibdeno. Las cargas diana de este producto son 0,15% en peso de P, 0,09% de S, 0,5% en peso de SiO₂ y 2% en peso de Mo. Se agrega 0,9% de vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Los resultados de la prueba del reactor se muestran en la Tabla 5 a continuación.

40 **Tabla 5**

Ejemplo	Modificador y carga	Conversión de NO _x a deslizamiento de 10 ppm		Conversión de NO _x máxima		Oxidación SO ₂
		@ 350C	@ 450C	@ 350C	@ 450C	@ 550C
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
11a	0,17% S	67,7	94,8	83,2	100,0	13,1
11b	0,31% SiO ₂	71,2	85,8	89,4	100,0	10,4
11c	0,15% P & 0,09% S	23,7	27,4	65,2	81,3	11,9

Los resultados del Ejemplo 11a muestran sorprendentemente que el S agregado en la misma proporción molar que el 0,15% de P también reduce efectivamente la oxidación de SO₂. La adición de S de la manera descrita en el Ejemplo 11a también parece mejorar la conversión de NO_x. Debe apreciarse que la adición de azufre no está restringida por un orden secuencial particular, cantidad y forma tal como el intercambio iónico a menos que se indique expresamente lo contrario. También es sorprendente que la sílice tenga un efecto favorable en la reducción de la oxidación de SO₂ y en el aumento de la conversión de NO_x cuando se agrega sílice con molibdeno a un equivalente molar de 0,15% en peso de P y a través de la columna de intercambio iónico. Los datos del ejemplo 11a y 11b demuestran que P no es el único elemento que puede usarse para aumentar la conversión de NO_x mientras se reduce la oxidación de SO₂. Los datos del Ejemplo 11c muestran que la combinación de azufre con fósforo tiene un efecto perjudicial sobre la conversión de NO_x mientras que sigue siendo eficaz para reducir la oxidación de SO₂.

65 Ejemplo 12a (no de acuerdo con la invención reivindicada en este documento)

Una muestra de 331,5 g de suspensión de hidrolizado de titanía anatasa (26,3% de sólidos) se calienta a 60°C a través de una placa caliente con temperatura controlada, y la temperatura se mantiene durante toda la preparación. El pH se ajusta a 4 con una solución diluida de hidróxido de amonio. Se prepara una solución diluida (1% en peso de SiO₂) de silicato de sodio añadiendo 5,1 g de silicato de sodio Inobond Na-4011 (29,4% en peso de SiO₂) a 144,9 g de agua desionizada. Una porción de 40 g (según la base recibida) de resina de intercambio iónico ácido fuerte (forma H de Dowex™ 650C) se pesa y se coloca en una columna de bureta. La solución diluida de silicato se agrega a través de una columna que contiene la resina de intercambio iónico a la suspensión a una velocidad de 5 ml/min. El pH se ajusta nuevamente a 4 con hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 20 min. Se prepara una segunda solución disolviendo 7,36 g de heptamolibdato de amonio en 20 ml de agua. Esta solución se agrega a la suspensión a través de la columna de intercambio iónico a una velocidad de 5 ml/min. Después de completar la adición, la resina de intercambio iónico en la columna se enjuaga con 20 ml de agua desionizada añadida a una velocidad de 5 ml/min en la suspensión de titanía. El pH de la mezcla se ajusta a 4 con una solución diluida de hidróxido de amonio y se deja reaccionar durante 10 minutos. La mezcla se filtra, se enjuaga con 1,0 litro de agua desionizada, se seca a 105°C y luego se calcina a 530°C durante 6 horas. Las cargas diana son 1,5% en peso SiO₂ y 4% en peso Mo.

Ejemplo 12b

El soporte del catalizador se prepara como se describe en el Ejemplo 12a con la excepción de que se añaden 0,56 g de ácido fosfórico al 85% a la solución de molibdeno. Las cargas diana de este soporte son 0,15% en peso P, 1,5% en peso SiO₂ y 4% en peso Mo.

Ejemplo 12c

El soporte del catalizador se prepara como se describe en el Ejemplo 12a con la excepción de que se añaden 1,12 g de ácido fosfórico al 85% a la solución de molibdeno. Las cargas diana de este soporte son 0,3% en peso P, 1,5% en peso SiO₂ y 4% en peso Mo.

Ejemplo 12d

El soporte del catalizador se prepara como se describe en el Ejemplo 12a con la excepción de que se añaden 3,72 g de ácido fosfórico al 85% a la solución de molibdeno. Las cargas diana de este soporte son 1,0% en peso P, 1,5% en peso SiO₂ y 4% en peso Mo.

Ejemplo 12e

El soporte del catalizador se prepara como se describe en el Ejemplo 12a con la excepción de que se añaden 7,44 g de ácido fosfórico al 85% a la solución de molibdeno. Las cargas diana de este soporte son 2,0% en peso P, 1,5% en peso SiO₂ y 4% en peso Mo. En cada caso, se agrega 0,9 de vanadio como se describe en el Ejemplo 1.

Una prueba de conversión acelerada de DeNO_x se realiza de la siguiente manera. El catalizador se evalúa como un polvo sin conformación adicional. Un reactor de cuarzo de 3/8" contiene 0,1 g de catalizador soportado en lana de vidrio. La composición de alimentación es de 1000 ppm de NO, 5% de O₂, 5% de H₂O. La presión parcial de NH₃ se incrementa sucesivamente de 700 ppm a 900 ppm y luego finalmente a 1200 ppm con el equilibrio siendo N₂. La conversión de NO se mide después de alcanzar el estado estable en cada ajuste de NH₃ mientras la temperatura del reactor se mantiene a 350°C y la presión es atmosférica. El efluente del reactor se analiza con un detector infrarrojo para determinar la conversión de NO. Los resultados de la prueba de conversión de NO_x y la prueba de oxidación de SO₂ se muestran en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6

Ejemplo	Carga de fósforo total	Conversión de NO _x a 350C			Oxidación SO ₂ @ 550C
		700ppm NH ₃	900ppm NH ₃	1200ppm NH ₃	
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
12a	0,00	58,9	67,6	69,6	11,1
12b	0,15	56,4	75,4	78,6	9,1
12c	0,30	65,8	78,7	84,8	10,7
12d	1,00	67,1	77,2	82,8	5,1
12e	2,00	49,3	57,4	72,6	4,9

Los catalizadores de carga de Mo al 4% muestran tendencias similares a las observadas. La tasa de oxidación de SO₂

generalmente disminuye al aumentar la carga de fósforo, y la conversión de NO_x a 350°C sorprendentemente alcanza un máximo al aumentar el fósforo.

El uso del término "metal" como componente del catalizador se entenderá que tiene el mismo significado que el respectivo óxido metálico como componente del catalizador a menos que se indique lo contrario. Por ejemplo, "Mo como oxidante" significa lo mismo que " MoO_3 como oxidante". El lenguaje aproximado, como se usa en este documento a lo largo de la especificación y las reivindicaciones, se puede aplicar para modificar cualquier representación cuantitativa o cualitativa que pueda variar permisiblemente sin dar como resultado un cambio en la función básica con la que está relacionada. En consecuencia, un valor modificado por un término como "acerca de" o rangos numéricos no debe limitarse a un valor preciso especificado y puede incluir valores que difieren del valor especificado. En al menos algunos casos, el lenguaje aproximado puede corresponder a la precisión de un instrumento para medir el valor. Además, "eliminar o reducir NO_x " puede usarse en combinación con un término, e incluye una cantidad variable de eliminación de NO_x y no debe limitarse a un valor preciso específico y puede incluir valores que difieren de un valor especificado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para hacer un material de soporte de catalizador que comprende:

- a. proporcionar una suspensión de titania anatasa; y
- b. combinar la suspensión de titania anatasa con i) una forma de sílice de bajo peso molecular y ii) una fuente de Mo para formar una mezcla de TiCk-MoCb-SiCk, en donde la forma de sílice de bajo peso molecular comprende un miembro seleccionado de un grupo que consiste en (a) formas de sílice que tienen un tamaño medio ponderado en volumen de menos de 4 nm y (b) formas de sílice que tienen un peso molecular promedio de menos de 44.000, y combinaciones de las mismas; y que comprenden además proporcionar una cantidad de fosfato a la suspensión de titania anatasa; en donde el material de soporte del catalizador comprende de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% en peso de dióxido de titania anatasa; de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de MoO₃; de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de SiO₂ en una forma de bajo peso molecular; y de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 2,5% en peso de P.

2. El método de la reivindicación 1, en donde la forma de sílice de bajo peso molecular comprende un miembro seleccionado de un grupo que consiste en solución de silicato de sodio, un silicato alcalino, tetrametilamonio, silicato de tetraalquilamonio y combinaciones de los mismos.

3. El método de la reivindicación 1, que comprende además combinar la mezcla TiC₂-MoC₂-SiO₂ con V₂O₅ para formar un catalizador de vanadio.

4. Un material de soporte de catalizador que comprende:

de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% en peso de dióxido de titania anatasa; de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de MoO₃; de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 2,5% de P; y de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de una forma de SiCk de bajo peso molecular; en donde el material de soporte se obtiene o puede obtenerse por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. El material de soporte de catalizador de la reivindicación 4, en donde el material de soporte de catalizador comprende SiO₂ que tiene un valor de monocapa fraccional de menos de 0,5 antes de que el material de soporte de catalizador sea calcinado.

6. El material de soporte de catalizador de la reivindicación 4, en donde el material de soporte de catalizador tiene un área de superficie BET de al menos 50 m²/g antes de la calcinación.

7. El material de soporte de catalizador de la reivindicación 4, en donde la forma de bajo peso molecular de SiO₂ comprende más del 50% de átomos de silicio en los entornos de coordinación Q3, Q2, Q1 y Q0.

8. El material de soporte de catalizador de la reivindicación 4 que comprende:

de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 5% en peso de SiO₂ en una forma de bajo peso molecular; de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 5% en peso de MoO₃; de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,5% en peso de P

y en donde de aproximadamente 86% a aproximadamente 94% en peso de dióxido de titania anatasa comprende partículas de titania anatasa.

9. El material de soporte de catalizador de la reivindicación 4, en donde la relación molar de fósforo a molibdeno está en un intervalo de aproximadamente 0,2:1 a aproximadamente 4:1.

10. El material de soporte de catalizador de la reivindicación 4, en donde el material de soporte de catalizador es sustancialmente libre de tungsteno, en donde el término "sustancialmente libre" permite la presencia de trazas de tungsteno en menos de aproximadamente 1% en peso del material de soporte de catalizador total.

11. El material de soporte de catalizador de la reivindicación 4, que comprende además V₂O₅ para formar un catalizador de vanadio, en donde la relación molar de molibdeno a vanadio en un intervalo de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1.

12. Un método que comprende:

poner en contacto un gas o líquido que contiene óxido de nitrógeno con un catalizador durante un tiempo suficiente para reducir el nivel de NO_x en el gas o líquido que contiene óxido de nitrógeno con un catalizador que comprende: el material de soporte del catalizador de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, y que comprende además de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 3% en peso de V₂O₅.

FIG 1

Paso 110

Proporcionar suspensión de titania anatasa



Paso 120

Ajustar el pH de la suspensión de titania anatasa



Paso 130

Proporcionar gel de sílice coloide



Paso 140

Ajustar el pH de la suspensión de titania anatasa



Paso 150

Proporcionar suspensión de titania

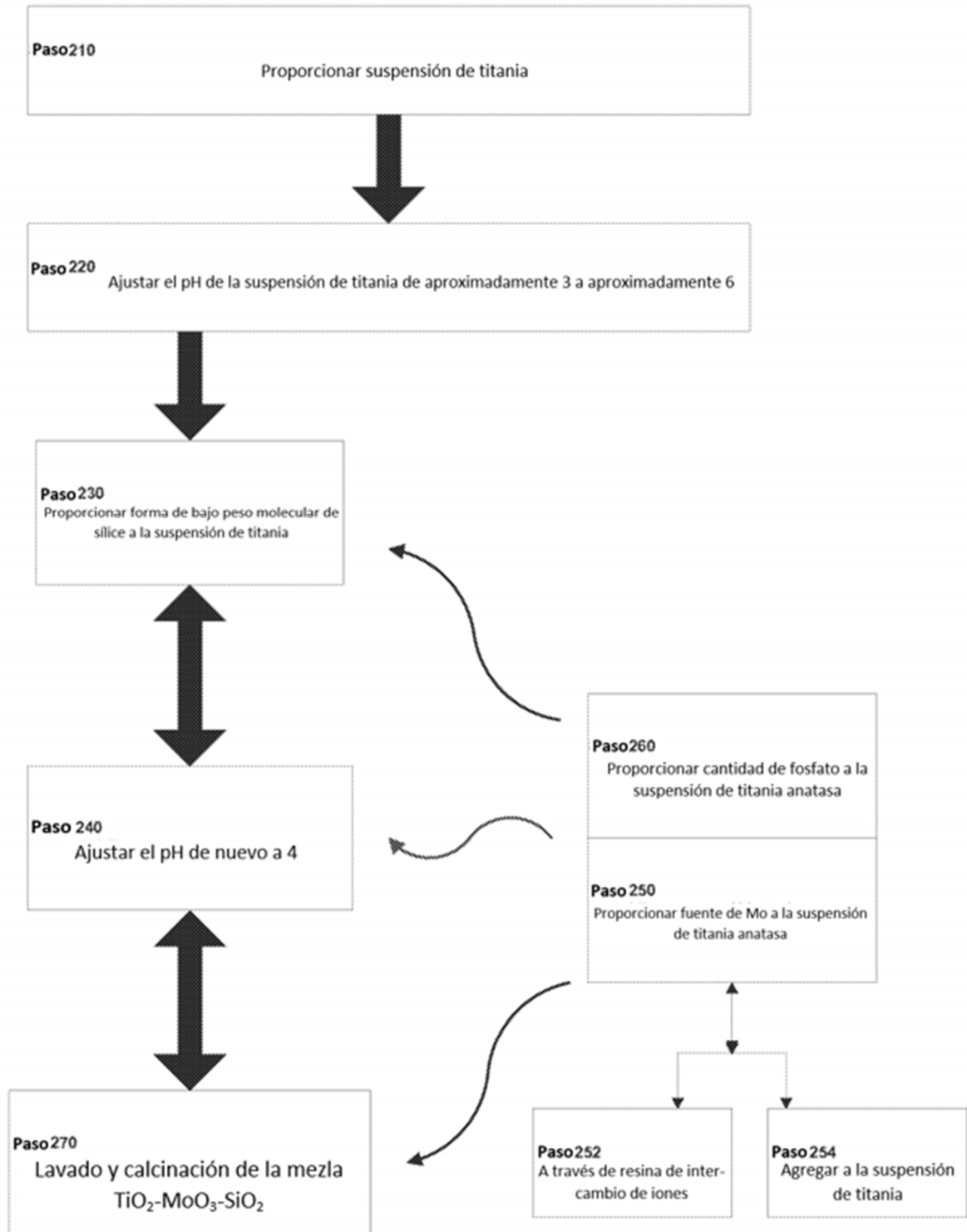


FIG 2

FIG. 3

Paso 310

Combinar la mezcla de TiO_2 - MoO_3 - SiO_2 con V_2O_5 para formar un catalizador de vanadio.



Paso 320

Calcinación del catalizador de vanadio a aproximadamente 600°C.

FIG 4

