

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 076**

51 Int. Cl.:

B01J 23/22	(2006.01)
B01J 23/30	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01)
B01J 21/06	(2006.01)
B01D 53/94	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2011 PCT/DE2011/075149**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.02.2012 WO12022328**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2011 E 11761486 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 2588232**

54 Título: **Material catalizador y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

29.06.2010 DE 102010030684

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

10.03.2021

73 Titular/es:

**SACHTLEBEN CHEMIE GMBH (100.0%)
Dr.-Rudolf-Sachtleben-Strasse 4
47198 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:

**GROTHE, SONJA;
ROHE, BERND;
EBBINGHAUS, PETER y
GOSCH, ELKE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 811 076 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

Material catalizador y procedimiento para su producción

- 5 La invención se refiere a un material catalizador, y más exactamente a un material catalizador a base de TiO_2 en forma de partícula con un contenido de óxidos de metal o/y precursores de óxido de metal, a procedimientos para su producción, así como a su uso en la eliminación de sustancias nocivas, en particular de óxidos de nitrógeno, a partir de gases de combustión.
- 10 Los óxidos de nitrógeno originados durante la combustión conducen a una irritación y daños en los órganos respiratorios (en particular en el caso del dióxido de nitrógeno), formación de lluvia ácida mediante la formación de ácido nítrico. En la desnitrificación de gases de combustión (también conocida como DeNOx), los óxidos de nitrógeno tales como el monóxido de nitrógeno (NO) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) se eliminan del gas de escape por ejemplo de centrales eléctricas de carbón o de turbinas de gas.
- 15 Como tales medidas para la eliminación de óxidos de nitrógeno de los gases de escape se conocen en el estado de la técnica procedimientos reductivos tales como procedimientos catalíticos selectivos (Reducción Catalítica Selectiva (RCS)). Con SCR se denomina la técnica de la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en gases de escape de instalaciones de combustión, instalaciones de incineración de residuos, turbinas de gas, instalaciones industriales y motores.
- 20 Muchos de tales catalizadores contienen TiO_2 , usándose el TiO_2 como propio catalizador o en combinación con óxidos de metal de transición o metales preciosos como vehículos. La reacción química en el catalizador de SCR es selectiva, es decir, se reducen preferentemente los óxidos de nitrógeno (NO, NO_2), mientras que las reacciones secundarias no deseadas (tales como por ejemplo la oxidación de dióxido de azufre a trióxido de azufre) se suprimen en gran medida.
- 25 Para la reacción SCR hay dos tipos de catalizadores. Un tipo se compone esencialmente de dióxido de titanio, pentóxido de vanadio y óxido de wolframio. El otro tipo se basa en una estructura de zeolita. En ambos sistemas se añaden en el estado de la técnica también otros componentes de metal.
- 30 En el caso de los catalizadores TiO_2 - WO_3 - V_2O_5 sirve de manera primaria el V_2O_5 como especie catalíticamente activa sobre TiO_2 revestido con WO_3 (en modificación de la anatasa). El revestimiento de WO_3 del TiO_2 debe actuar, a este respecto, como capa de bloqueo para impedir la difusión de vanadio en el TiO_2 y la pérdida de actividad unida con ello y la rutilación.
- 35 Según el estado de la técnica de acuerdo con el documento US 4085193, el TiO_2 dopado con WO_3 se propone para aplicaciones catalíticas, entre otras cosas como catalizador de DeNOx. El procedimiento conocido a partir de ello se basa en la adición de componentes de wolframio hasta dar un componente de titanio como ácido de metatitanio, una suspensión de hidrato de óxido de titanio o de dióxido de titanio) y la posterior calcinación para el ajuste de la superficie a aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 40 No obstante, antes de que la materia prima del catalizador se siga procesando, a menudo se requiere una etapa de molienda adicional y compleja. Esto se debe a que el material de dióxido de titanio, que ya contiene wolframio, después de la salida del horno de calcinación, o después de un tratamiento de temperatura en el intervalo entre $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y $800 \text{ }^\circ\text{C}$, está presente en forma de aglomerados, en los que las partículas individuales están unidas entre sí por puentes de sinterización o conexiones similares. Para catalizadores de mayor calidad, en particular panales de catalizador con ancho de banda muy estrecho o la aplicación del dióxido de titanio que contiene wolframio en forma de la denominada "capa de lavado" sobre los cuerpos de panel, una molienda es esencial.
- 45 A gran escala, este proceso de molienda se ha llevado a cabo hasta ahora habitualmente en un molino pendular, por ejemplo el molino de Raymond.
- 50 En el documento DE 102008033093 se describe un procedimiento para la producción de material catalizador que consiste en dado el caso material de dióxido de titanio que contiene wolframio, en el que se produce un material catalizador que contiene dióxido de titanio como producto intermedio mediante molienda en un molino de rodillos, en particular en un molino de rodillos en lecho de material, las costras que abandonan el molino de rodillos como el producto intermedio no se someten a ningún tratamiento de disgregación y/o dispersión, en particular inmediatamente posterior.
- 55 Para la actividad catalítica de un catalizador que contiene dióxido de titanio para la eliminación selectiva de óxidos de nitrógeno a partir de gases de salida o de escape en presencia de amoníaco tiene una importancia decisiva también la porosidad del catalizador. Así, el documento EP 516262 describe un soporte poroso conformado a partir de corpúsculos de dióxido de titanio solo o a partir de una mezcla de corpúsculos de dióxido de titanio con corpúsculos de otro óxido poroso inorgánico, presentando el soporte conformado una porosidad total de $0,8 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, que está formada a partir de una microporosidad que comprende poros con un diámetro de poro de 60 nm o menos, de $0,05$ a $0,5 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ y una macroporosidad que comprende poros con diámetros mayores de 60 nm , de $0,05$ a $0,5 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.
- 60
- 65

Este soporte catalizador se produce preferentemente mediante la mezcla de materiales combustibles con partículas de dióxido de titanio y la conformación de esta mezcla.

El documento US2006/084569A1 desvela un catalizador, que se compone de óxido de titanio, dióxido de vanadio y un óxido de metal portado, estando seleccionado el óxido de metal portado del grupo compuesto por óxidos de wolframio, molibdeno, cromo, escandio, itrio, lantano, circonio, hafnio, niobio, tantal, hierro, rutenio, manganeso y mezclas de los mismos, el óxido de metal portado se porta sobre el óxido de titanio, por lo que se forma un óxido de metal portado por el óxido de titanio, el catalizador se forma por la deposición del óxido de vanadio sobre el óxido de metal portado por el óxido de titanio.

El documento US6380128B1 desvela un catalizador a base de V_2O_5 para la degradación de óxidos de nitrógeno, que comprenden pentóxido de vanadio y uno de óxido de bario y óxido de calcio como componentes activos, que están cargados sobre un soporte de dióxido de titanio, produciéndose el soporte de dióxido de titanio mediante secado suficiente y calcinación de un lodo predominante de metatitanato ($TiO(OH)_2$), que se obtuvo en la preparación de dióxido de titanio como pigmento a partir de ilmenita, y cargándose el pentóxido de vanadio en una cantidad de aproximadamente el 1,0 % en peso hasta aproximadamente el 10 % en peso con respecto a un peso total del catalizador, con la condición de que la cantidad de pentóxido de vanadio que está cargada sobre el soporte de dióxido de titanio no exceda aproximadamente 0,145 gramos por metro cuadrado de una superficie específica del soporte de dióxido de titanio.

El objetivo consiste, por tanto, en la facilitación de un material de catalizador que muestre propiedades mejoradas en comparación con los materiales conocidos en el estado de la técnica.

El objetivo se soluciona mediante la facilitación de un material catalizador a base de TiO_2 en forma de partícula con un contenido de óxido de metal, seleccionado de vanadio y óxido de wolframio, y/o precursores de los mismos, ascendiendo el tamaño de partícula medio D_{50} después de la dispersión a $D_{50} < 1,0 \mu m$, ascendiendo el tamaño de los mesoporos a 3-50 nm y ascendiendo el volumen de los mesoporos (volumen de mesoporos) de las partículas a más de $0,260 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Para determinar el volumen de mesoporos se lleva a cabo el procedimiento de la porosimetría de N_2 . El principio se describe más adelante.

Para determinar los tamaños de partícula medios D_{50} después de la dispersión se dispersa el material catalizador en forma de polvo en agua por medio de dedos de ultrasonido (a potencia máxima, fabricante: Branson Sonifier 450, uso de un aumento de amplitud por Booster Horn "Gold", 1/2" tronco de titanio con punta de trabajo plana e intercambiable) durante 5 minutos. La determinación de tamaño de partícula se lleva a cabo por medio de granulometría de láser. A este respecto, como tamaño de partícula medio se denomina D_{50} , la mediana D_{50} de la distribución de volumen en porcentaje en volumen.

El material catalizador de acuerdo con la invención presenta, en comparación con los materiales conocidos por el estado de la técnica, un volumen de mesoporos mayor, lo que conduce a una mayor actividad catalítica. Además, el material catalizador de acuerdo con la invención muestra en forma de un dióxido de titanio que contiene wolframio y/o vanadio una buena capacidad de dispersión y una distribución de poro optimizada.

Un dióxido de titanio que contiene wolframio de este tipo, que ya como polvo, es decir, antes de la aplicación, posee una distribución de poros optimizada, no se conoce por el estado de la técnica.

En una forma de realización adicional del material catalizador, el 90 % de las partículas poseen un tamaño de partícula de menos de $1,5 \mu m$, y el tamaño de partícula medio (mediana de D_{50} de la distribución de volumen en porcentaje en volumen, en cada caso determinado por medio de granulometría de láser) asciende a menos de $1,0 \mu m$.

Además, los poros del material catalizador que contiene wolframio de acuerdo con la invención presentan sorprendentemente una distribución de mesoporos bimodal como máximo de 8 a 12 nm y de 15 a 20 nm. Los materiales conocidos en el estado de la técnica tienen, al contrario, por regla general, una distribución de mesoporos aproximadamente monomodal con un máximo principal de 4 a 7 nm. La invención se refiere, por tanto, también a tales materiales catalizadores de acuerdo con la invención a base de TiO_2 con una distribución de mesoporos bimodal con un máximo entre 8 a 12 nm y un máximo adicional entre 15 a 20 nm.

En el marco de la descripción de la invención se usa la definición de los tamaños de poros comúnmente utilizada en la literatura, como se describe por ejemplo en "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", R.J. Farrauto, C. H. Bartholomew, Blackie Academic & Professional, 1997, página 78). Este documento define poros con diámetros de $d_{\text{poro}} > 50 \text{ nm}$ como macroporos, poros con $d_{\text{poro}} = 3-50 \text{ nm}$ como mesoporos y poros con $d_{\text{poro}} < 3 \text{ nm}$ como microporos.

La propia distribución de tamaño de poro influye en la selectividad de la forma, y se posibilita una difusión más rápida del gas en y desde las partículas como consecuencia de mayores radios de poro. Esto conduce al mismo tiempo a una menor tendencia a la obstrucción de poros como consecuencia de los mayores radios de poro. Además, la

impregnación del dióxido de titanio que contiene wolframio poroso se simplifica adicionalmente con otros óxidos de metal activos (por ejemplo, óxido de vanadio) mediante mayores radios de poro, de modo que una mayor parte de la superficie se puede cubrir con óxido de vanadio y, por tanto, es catalíticamente activa.

5 Para la aplicación por ejemplo de un dióxido de titanio que contiene wolframio en forma de una capa de lavado se dispersa el dióxido de titanio en agua. Habitualmente se ajusta el valor de pH de la suspensión a valores de $\text{pH} < 7$. El dióxido de titanio se muele con preferencia hasta que se alcanza un tamaño de partícula definido. Se habla de una buena capacidad de dispersión cuando el tamaño de partícula se sitúa después de la molienda en $d_{50} < 1 \mu\text{m}$, preferentemente en $d_{50} < 0,8 \mu\text{m}$.

10 La distribución de tamaño de partícula del dióxido de titanio (que por ejemplo contiene wolframio) en la capa de lavado determina esencialmente las propiedades mecánicas de la capa de lavado terminada, su adhesión al sustrato y las propiedades reológicas de la suspensión durante el proceso de recubrimiento por inmersión. Una distribución de partícula a grandes rasgos en la capa de lavado puede conducir a una mala adhesión de la capa de lavado al sustrato.
15 La producción de un dióxido de titanio (que contiene wolframio) que se puede dispersar bien sin llevar a cabo una etapa de molienda de grandes costes no se conoce en el estado de la técnica, pero se posibilita de acuerdo con la invención.

20 Como consecuencia de la mejor capacidad de dispersión del material catalizador de acuerdo con la invención, es decir, el menor tamaño de partícula después de la dispersión, se mejora la adhesión de la capa de lavado producida y se aumenta la superficie accesible.

25 El material catalizador de acuerdo con la invención a base de TiO_2 tiene preferentemente un contenido de óxido de metal y/o precursores del mismo de menos del 30 % en peso con respecto a la cantidad total de dióxido de titanio usada y compuesto de metal. Por precursores de los mismos se entienden de acuerdo con la invención, por ejemplo, preformas hidratadas de óxidos, hidróxidos, etc., que se transforman térmicamente en los óxidos de metal. Es adecuado, a este respecto, un óxido de metal, especialmente WO_3 , en una cantidad del 8 al 15 % en peso con respecto a la cantidad total de dióxido de titanio usado y óxido de metal, o un compuesto de ellos. A este respecto es especialmente preferente que el óxido de metal o su precursor se suministre al material catalizador a través de la
30 adición de un compuesto de amonio tal como por ejemplo wolframato de amonio. Por precursores de óxido de metal del mismo se entienden de acuerdo con la invención por ejemplo preformas hidratadas de óxidos, hidróxidos, etc., que se transforman térmicamente en los óxidos de metal.

35 Por parte de los inventores se descubrió, a este respecto, que la superficie específica del material catalizador de acuerdo con la invención en caso de valores de $100 \text{m}^2/\text{g}$, $200 \text{m}^2/\text{g}$ y $300 \text{m}^2/\text{g}$ se corresponde en cada caso con una cantidad del 15 % en peso, 30 % en peso y 45 % en peso de óxido de metal, en cada caso con respecto a la cantidad total de dióxido de titanio y óxido de metal usados y/o precursores de los mismos. La invención se refiere, por tanto, también a materiales de catalizador con un contenido de hasta el 15, o el 45 % en peso y de la superficie específica en cada caso correspondiente.

40 El material catalizador de acuerdo con la invención se puede obtener a través de un procedimiento, en el que se carga inicialmente una suspensión con un contenido de ácido metatitánico $\text{TiO}(\text{OH})_2$ con preferencia de 200 a 400 g de TiO_2/L , se ajusta la suspensión a un valor de pH en el intervalo de 3 a 8 y, después de un tiempo de maduración, preferentemente en un intervalo de temperatura de 60 a 100 °C durante un periodo de hasta 180 minutos, se somete a un tratamiento hidrotermal, preferentemente en un intervalo de temperatura de 150 a 300 °C durante un periodo de hasta 24 horas, la suspensión obtenida se lava y se filtra y el material en forma de corpúsculo filtrado se seca, añadiéndose a la suspensión durante el transcurso del procedimiento un compuesto soluble del metal.
45

50 La adición del compuesto de metal soluble se puede efectuar antes o después del tratamiento hidrotermal, también es posible la adición antes del ajuste del valor de pH al intervalo de 3 a 8. La adición del compuesto de metal soluble tiene lugar preferentemente después del ajuste de pH antes del tratamiento hidrotermal. No obstante, también es posible llevar a cabo la adición del compuesto de metal en varias etapas, es decir, tanto antes como después del tratamiento hidrotermal añadir cantidades parciales.

55 Como compuesto de metal soluble se puede usar un compuesto de este tipo, que se transforma térmicamente en un óxido de metal catalíticamente activo y/o precursor de óxido de metal, por ejemplo hasta dar SnO_2 , CeO_2 , VO_x , CrO_x , MoO_x , WO_x , MnO_x , FeO_x y NiO y CoO_x . De acuerdo con la invención, se añade especialmente un compuesto de vanadio y/o de wolframio, con preferencia en forma de un vanadato o wolframato. Es muy especialmente preferente el uso de metawolframato de amonio.
60

El ajuste del valor de pH se puede efectuar de acuerdo con la invención con cada agente de neutralización, aunque es preferente el uso de amoníaco, dado que en particular el arrastre de impurezas de iones alcalinos se evita.

65 Antes del ajuste del valor de pH se puede efectuar opcionalmente la adición de ácido fosfórico. En este sentido se consigue que aumente la estabilidad de la temperatura del producto final.

Después del tratamiento hidrotermal se puede efectuar opcionalmente la adición de sulfato de amonio. En este sentido se consigue que se posibilite un ajuste dirigido del contenido de sulfato. De este modo se posibilite que aumenten adicionalmente la estabilidad de la temperatura y la actividad catalítica.

5 Por tanto, con ayuda de la invención es posible superar las desventajas de los materiales del estado de la técnica y mostrar en particular un procedimiento para la producción de un material catalizador que contiene TiO_2 , que conduce a materiales catalizadores a base de TiO_2 en la anatasa, poseyendo el material catalizador una buena capacidad de dispersión y una distribución de mesoporos bimodal.

10 Esto se posibilite según la evaluación de los inventores esencialmente mediante la aplicación del procedimiento hidrotérmico. A diferencia del recocido, el TiO_2 (presente como hidrato de óxido de titanio) se coloca a este respecto en un recipiente a presión (autoclave) después de la filtración y el lavado y el ajuste del pH de la suspensión a pH 3 - 8 y se mantiene a temperaturas $>100\text{ }^\circ\text{C}$ durante un período de una hora a varios días (por ejemplo, 5). Esta etapa de procedimiento se denomina tratamiento hidrotermal (compárese también con Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, 1978, tomo 15, página 117 y siguientes: K. Recker, Einkristallzüchtung). Un período preferente para el tratamiento hidrotermal del TiO_2 (en el presente documento como hidrato de óxido de titanio) es de 2 a 24 horas, de manera especialmente preferente de 4 a 8 horas. Así se puede lograr un crecimiento de cristales homogéneo mediante el tratamiento hidrotermal en la suspensión acuosa mediante agitación, dado que se no originan, al contrario que en la calcinación, "puntos calientes".

20 El material catalizador obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención es, especialmente como material seco, directamente adicionalmente reutilizable y por regla general no necesita someterse a una molienda.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención puede prever, por tanto, en una representación resumida, las siguientes etapas de procedimiento:

- presentación del material inicial en forma de una suspensión de hidrato de óxido de titanio,
- adición opcional de ácido fosfórico,
- adición opcional de un compuesto de metal con preferencia soluble en agua, en particular compuesto de wolframio (de manera muy especial metawolframato de amonio),
- ajuste de pH a pH 3-8 (en particular con ayuda de amoniaco),
- adición opcional de un compuesto de metal con preferencia soluble en agua, en particular compuesto de wolframio (de manera muy especial metawolframato de amonio),
- tiempo de maduración,
- tratamiendo hidrotérmico,
- filtración y lavado,
- adición opcional de sulfato de amonio,
- adición opcional de un compuesto de metal con preferencia soluble en agua, en particular compuesto de wolframio (de manera muy especial metawolframato de amonio),
- secado (con preferencia secado por pulverización o secado por molienda),
- molienda opcional.

45 La adición del compuesto de metal, especialmente de un compuesto de wolframio, es posible de acuerdo con la invención en distintos pasos de procedimiento. Por tanto, se pueden añadir también cantidades parciales de la cantidad total de componente de wolframio en distintos pasos de procedimiento, por ejemplo antes del ajuste del valor de pH y antes del tratamiento. De manera sorprendente se descubrió que un material catalizador producido de esta manera posee una buena capacidad de dispersión y una distribución de mesoporos bimodal.

50 La invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ensayos y ensayos comparativos, así como las Figuras 1-8.

Ejemplos de producción de acuerdo con la invención

55 Como materiales iniciales se usaron los siguientes materiales:

Materiales	Observaciones	Concentración
Suspensión de hidrato de óxido de titanio	$TiO(OH)_2$ o TiO_2 en modificación de anatasa	358 g de TiO_2/l
Disolución de metawolframato de amonio (AMW)	producida por AMW (H.C. Starck, Lot. AMW01706) con el 91,36 % de WO_3 , disuelto a temperatura ambiente	al 39,4 % de WO_3
Ácido fosfórico	calidad de pureza analítica, de la empresa Merck	al 89 %, $\rho = 1,75\text{ g/ml}$
Amoniaco	calidad de pureza analítica, de la empresa Merck	al 25 %

Ejemplo de producción 1

5 En un vaso de precipitación de 10L se proporcionaron 5,6 L de la suspensión de hidrato de óxido de titanio mencionada antes y esta se diluyó con 1067 g de agua TE. Mediante agitación se calentó hasta 60 °C. El valor de pH se ajustó mediante la adición de solución de amoníaco acuosa a pH = 8,0. Se llenó un recipiente a presión de 10 L con aproximadamente 5800 ml de suspensión. La suspensión se trató con calor durante 4 h aproximadamente a 180 °C y 10 bar. Después de enfriarse durante la noche, la suspensión tenía aún aproximadamente 65 °C. La suspensión se filtró. La suspensión se lavó con aproximadamente 8 L/kg de TiO₂ (= 13,1 L) de agua TE. La torta de filtración se suspendió con agua TE, y la suspensión se mezcló mediante agitación con 476 g de disolución de AMW. Dado que la suspensión espesó durante la adición, se diluyó con agua TE hasta aproximadamente 7 L. La suspensión se secó por pulverización. Los resultados se indican en la tabla 1 más adelante.

Ejemplo de producción 2

15 En un vaso de precipitación de 10L se proporcionaron 5,6 L de la suspensión de hidrato de óxido de titanio mencionada antes y esta se diluyó con 1067 g de agua TE. Después se ajustó el valor de pH con disolución de amoníaco acuosa a pH = 3,0. Bajo agitación se calentó hasta 60 °C y en primer lugar se mantuvo durante 1 h esta temperatura. A continuación se añadieron 828 g de disolución de AMW. Se llenó un recipiente a presión de 10 L con aproximadamente 20 5800 ml de suspensión. La suspensión se trató con calor durante 4 h aproximadamente a 180 °C y 10 bar. Después de enfriarse durante la noche, la suspensión tenía aún aproximadamente 65 °C. La suspensión se filtró. La suspensión se lavó con aproximadamente 6 L/kg de TiO₂ (= 10 L) de agua TE. La torta de filtración se suspendió con agua TE hasta aproximadamente 5 L, y la suspensión se secó por pulverización.

Ejemplo de producción 3

25 En un vaso de precipitación de 10L se proporcionaron 5,6 L de la suspensión de hidrato de óxido de titanio mencionada antes y esta se diluyó con 1067 g de agua TE. Se añadieron 16 ml de ácido fosfórico (pH 1,8). Bajo agitación se calentó hasta 60 °C (pH 1,4). Después se proporcionaron en aproximadamente 24 min 354 ml de amoníaco (15 ml/min) a la suspensión para ajustar el valor de pH a 5,0. Se llenó un recipiente a presión de 10 L con aproximadamente 30 5800 ml de suspensión. La suspensión se trató con calor durante 4 h aproximadamente a 180 °C y 10 bar. Después del enfriamiento durante el fin de semana, la suspensión tenía aún aproximadamente 25 °C. La suspensión se filtró. La suspensión se lavó con aproximadamente 6 L/kg de TiO₂ (= 10 L) de agua TE. La torta de filtración se suspendió con agua TE, la suspensión se mezcló bajo agitación con 476 g de disolución de AMW. Dado que la suspensión espesó durante la adición, se diluyó con agua TE hasta aproximadamente 7 L. La suspensión se secó por pulverización.

Ejemplo de producción 4

40 En un vaso de precipitación de 10L se proporcionaron 1955 ml de la suspensión de hidrato de óxido de titanio y esta se diluyó con 5045 g de agua TE. Se añadieron 5,6 ml de ácido fosfórico (pH 1,8). Bajo agitación se calentó hasta 60 °C (pH 1,7). Después se proporcionaron en aproximadamente 8 min 125 ml de amoníaco (15 ml/min) a la suspensión para ajustar el valor de pH a 6,9. Se llenó un recipiente a presión de 10 L con aproximadamente 45 5600 ml de suspensión. La suspensión se trató con calor durante 4 h aproximadamente a 180 °C y 10 bar. Después de enfriarse durante la noche, la suspensión tenía aún aproximadamente 60 °C. La suspensión se lavó con aproximadamente 2 L/kg de TiO₂ (= 1,1 L) de agua TE. La torta de filtración se suspendió con agua TE, la suspensión se mezcló bajo agitación con 164 g de disolución de AMW. Dado que la suspensión espesó durante la adición, se diluyó con agua TE hasta aproximadamente 3,5 L. La suspensión se secó por pulverización.

50 En la tabla 1 se indican los análisis de los productos de los ejemplos de producción 1 a 4 y la determinación de la superficie, el tamaño de poros y la estabilidad térmica.

Tabla 1 - Ejemplos de producción 1 a 4					
	Procedimiento	1	3	2	4
Volumen de poros	Adsorción de N ₂ / Total	0,350 cm ³ /g	0,276 cm ³ /g	0,300 cm ³ /g	0,294 cm ³ /g
Volumen de mesoporos	Adsorción de N ₂ / BJH	0,340 cm ³ /g	0,274 cm ³ /g	0,297 cm ³ /g	0,293 cm ³ /g
Diámetro de poro	Adsorción de N ₂ / Desorción BJH	8,1 hasta > 15,6 nm*	11,5 hasta >19,3 nm*	9,0 hasta > 19,2 nm*	9,0 hasta > 19,3 nm*

(continuación)

Tabla 1 - Ejemplos de producción 1 a 4					
	Procedimiento	1	3	2	4
Superficie espec. producto final		128 m ²	73,9 m ²	88,6 m ²	83,4 m ²
d50 Helos UF		0,68 µm	0,46 mm	0,51 mm	0,47 mm
B90/10 Helos UF		0,94 µm	0,78 mm	0,83 mm	0,80 mm

Para la determinación del volumen de mesoporos se llevó a cabo como se mencionó antes el procedimiento de la porosimetría de N₂. El principio se describe, por ejemplo, en "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", R.J. Farrauto, C. H. Bartholomew, Blackie Academic & Professional, 1997, página 122. Para la preparación de muestras se secaron las muestras, a este respecto, en condiciones definidas (16 horas en el vacío y 1 hora en el vacío a T = 180 °C). Para la medición se usó, por ejemplo, el aparato de medición "Autosorb-6" de la empresa Quantachrome. Para la determinación del volumen de mesoporos se lleva a cabo la evaluación según el método BJH (según Barret, Joyner y Halenda).

- 5
- 10 La distribución de poro de los materiales producidos en los ejemplos de producción 1 a 4 se muestra en las Figuras 1 a 4 adjuntas.

Ensayos comparativos

- 15 De esta manera, al igual que en los ejemplos de producción de acuerdo con la invención, se prepararon para los ensayos comparativos 1 a 4 las suspensiones de suspensión de hidrato de óxido de titanio en las concentraciones comparables y se trataron como se indica en la tabla 2 más adelante. Como materiales iniciales se usaron los siguientes materiales:

Materiales	Observaciones	Concentración
Suspensión de hidrato de óxido de titanio	TiO(OH) ₂ o TiO ₂ en la modificación de la anatasa	386 g de TiO ₂ /l
Disolución de metawolframato de amonio (AMW)	producida por AMW (H.C. Starck, Lot. AMW01706) con el 91,36 % de WO ₃ , disuelto a temperatura ambiente	al 40 % de WO ₃
Ácido fosfórico	calidad de pureza analítica, de la empresa Merck	al 89 %, ρ = 1,75 g/ml
Amoniaco,	calidad de pureza analítica, de la empresa Merck	al 25 %

Ejemplo comparativo 1

- 25 Se proporcionaron 1815 ml de la suspensión de hidrato de óxido de titanio mencionada antes en un vaso de precipitación de 5 L y se diluyó con 1815 ml de agua. Se midió un valor de pH de 1,7. Bajo agitación se ajustó con amoniaco a pH 6,8. Se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. La suspensión se separó por filtración y se lavó con 5,6 L de agua TE (= 8 L/kg de TiO₂). La torta de filtración (1810,4 g = 38,67 % TiO₂) se dividió. Se dispersaron 776,0 g de torta de filtración con el disolvedor en agua TE y se diluyó hasta aproximadamente 1,5 L. La disolución de AMW de 83,25 g se añadió gota a gota en 15 min mediante agitación. Se siguió agitando durante 1 h a temperatura ambiente. La suspensión se proporcionó en un plato de porcelana. Durante la noche se efectuó el secado en bandeja a 150 °C. Se efectuó un recocado a 460 °C. El producto se molió.

Ejemplo comparativo 2

- 35 La torta de filtración restante del ejemplo comparativo 1 se secó a 150 °C durante la noche en el armario de secado, se molió y se dividió en dos mitades. Una mitad se mezcló con 55,6 g de disolución de AMW. Se efectuó un recocado a 460 °C en un horno de Nabertherm. El producto se molió.

Ejemplo comparativo 3

- 40 La segunda mitad del ejemplo comparativo 2 se calcinó a 460 °C en un horno de Nabertherm. Después se efectuó una mezcla con 55,6 g de disolución de AMW. El producto se molió.

Ejemplo comparativo 4

El tratamiento posterior se efectuó en un reactor de laboratorio de 5 L. Para ello se proporcionaron 1500 ml de la suspensión de hidrato de óxido de titanio mencionada antes en el recipiente de producto y se diluyó con 1500 ml.

Condiciones de tratamiento posterior:

Temperatura antes y durante la adición de AMW:	80 °C
Adición de AMW:	en el plazo de 20 min (160,8 g)
Temperatura después de la adición de AMW:	temperatura de ebullición
maduración:	2 h a temperatura de ebullición
Adición de H ₃ PO ₄ :	después de la maduración a aproximadamente 90 °C (6,17 g)
Agitación posterior después de la adición de H ₃ PO ₄ :	aproximadamente durante 30 min a este respecto enfriamiento hasta aproximadamente 40 °C
Valor de pH de la suspensión:	1,0

5 La suspensión se filtró. La torta de filtración se secó en bandeja a 150 °C. El producto se recoció a 460 °C y a continuación se molió con el accesorio de molienda Braunmix.

N.º vers.		1	2	3	4
Volumen de poros	Adsorción de N ₂ /Total	0,254 cm ³ /g*	0,225 cm ³ /g*	0,198 cm ³ /g*	0,246 cm ³ /g*
Volumen de mesoporos	Adsorción de N ₂ /BJH	0,250 cm ³ /g*	0,216 cm ³ /g*	0,191 cm ³ /g*	0,225 cm ³ /g*
Diámetro de poro	Adsorción de N ₂ /Promedio	9,2 nm	7,6 nm	9,6 nm	6,7 nm
Diámetro de poro	Adsorción de N ₂ /Desorción BJH	de 5,1 a >50 nm	de 4,4 a > 50 nm	de 6,3 a > 50 nm	de 3,8 a > 50 nm
Superficie espec. producto final	Adsorción de N ₂ /5P-BET	111 m ² /g	119 m ² /g	82,7 m ² /g	146 m ² /g
d50 Helos UF		1,03 µm	1,05 µm	1,03	1,01 µm
B90/10 Helos UF		1,54 µm	1,60 µm	1,53 µm	1,52 µm

10 La distribución de poros de los materiales producidos en los ejemplos comparativos 1 a 4 se muestra en las Figuras 5 a 8 adjuntas.

15 Como se hace evidente en la comparación de los resultados de los ejemplos de producción y los ejemplos comparativos, los materiales de acuerdo con la invención presentan, en comparación con los materiales producidos según el estado de la técnica, propiedades mejoradas por lo que respecta al diámetro de corpúsculo, al tamaño de poro, así como al diámetro de poro.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material catalizador a base de TiO_2 en forma de partícula con un contenido de óxido de metal, seleccionado de óxido de vanadio y óxido de wolframio, y/o precursores de los mismos, ascendiendo el tamaño de partícula medio D_{50} después de la dispersión a $D_{50} < 1,0 \mu\text{m}$, ascendiendo el tamaño de los mesoporos a 3-50 nm y el volumen de los mesoporos de las partículas a más de $0,260 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- 10 2. Material catalizador a base de TiO_2 según la reivindicación 1 con un contenido de óxido de metal y/o precursores del mismo en una cantidad de menos del 30 % en peso con respecto a la cantidad total de dióxido de titanio y óxido de metal usados.
- 15 3. Material catalizador a base de TiO_2 según la reivindicación 1 con un contenido de óxido de metal y/o precursores del mismo, usado como wolframato en una cantidad del 8 al 15 % en peso de la cantidad total de dióxido de titanio y óxido de metal usados.
- 20 4. Procedimiento para la producción del material catalizador a base de TiO_2 según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que una suspensión acuosa se carga inicialmente con un contenido de hidrato de óxido de titanio $\text{TiO}(\text{OH})_2$ de con preferencia 200 a 400 g de TiO_2/L , la suspensión se ajusta a un valor de pH en el intervalo de 3 a 8 y después de un tiempo de maduración se somete a un tratamiento hidrotermal, la suspensión obtenida se lava y se filtra y el material en forma de corpúsculo filtrado se seca, añadiéndose a la suspensión durante el transcurso del procedimiento un compuesto soluble de un metal, seleccionado de vanadio y wolframio.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la adición del compuesto soluble del metal se efectúa antes del tratamiento hidrotermal.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la adición del compuesto soluble del metal se efectúa después del ajuste del valor de pH al intervalo 3-8 y antes del tratamiento hidrotermal.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 o 6, en el que como metal se añade un compuesto de vanadio o de wolframio, con preferencia en forma de un vanadato o wolframato, de manera especialmente preferente metawolframato de amonio.
- 40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la suspensión con amoníaco se ajusta a un valor de pH en el intervalo de 3 a 8.
9. Uso del material catalizador producido según un procedimiento de las reivindicaciones 5 a 8 o del material catalizador a base de TiO_2 según una de las reivindicaciones 1 a 3 para la producción de un catalizador de gas de escape, en procedimientos de catálisis químicos o como fotocatalizador.
10. Uso del material catalizador producido según un procedimiento de las reivindicaciones 5 a 8 o del material catalizador a base de TiO_2 según una de las reivindicaciones 1 a 3 para la eliminación de sustancias nocivas, en particular de óxidos de nitrógeno en gases de escape.

Figura 1/8

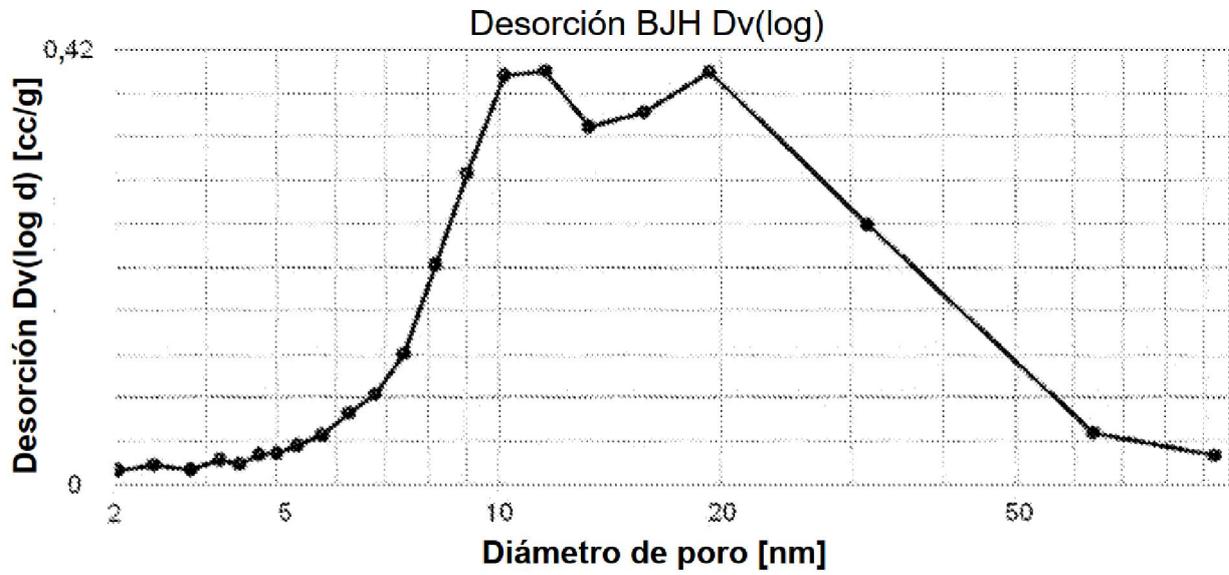


Figura 2/8

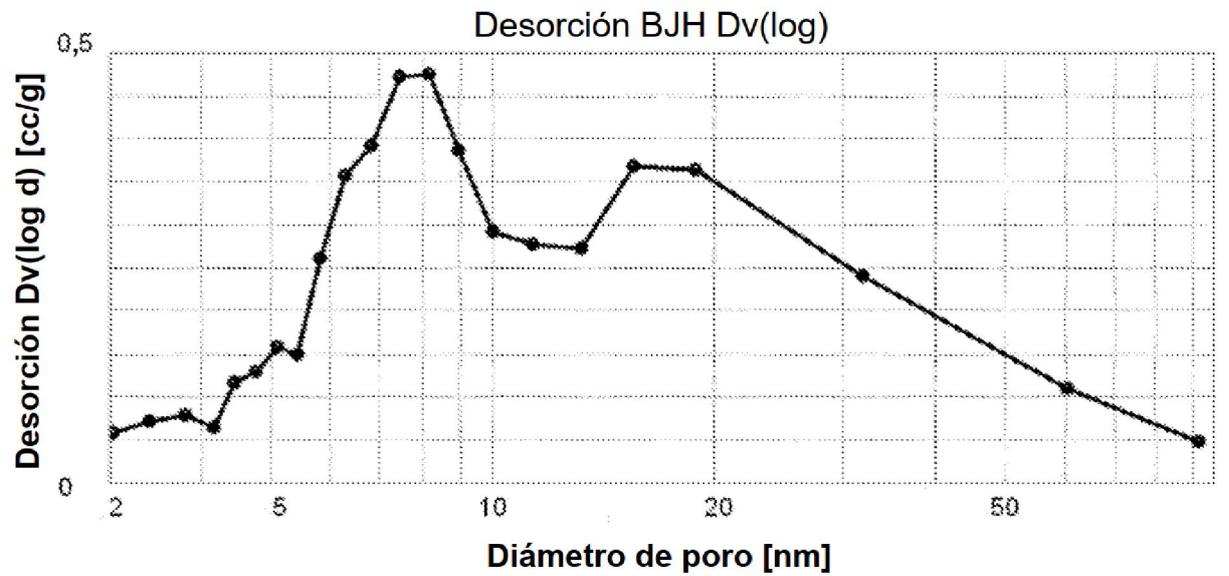


Figura 3/8

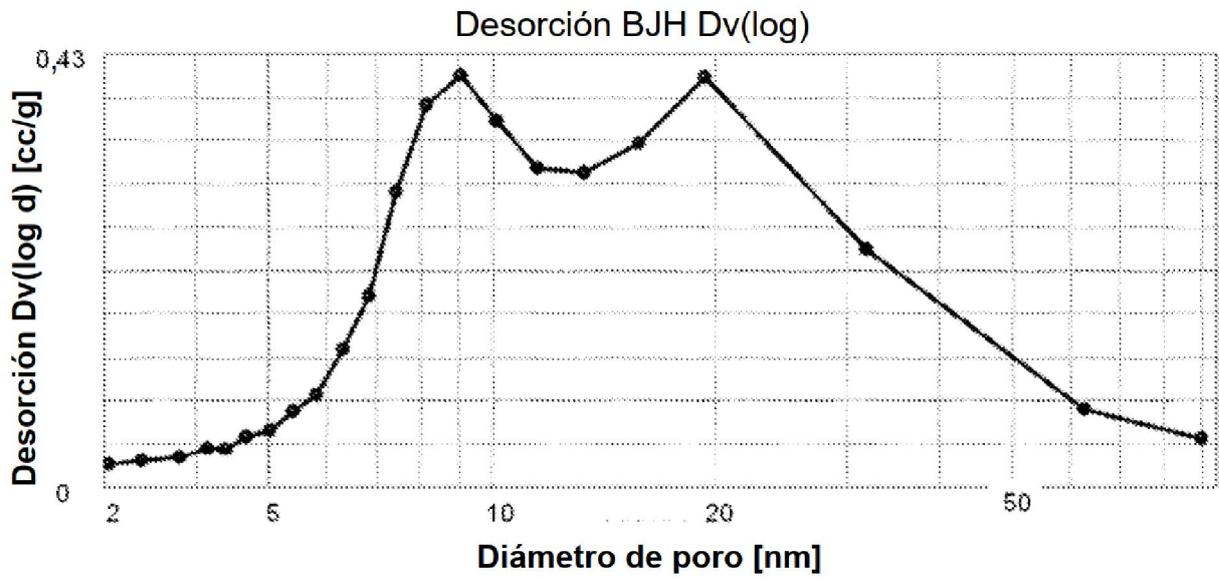


Figura 4/8

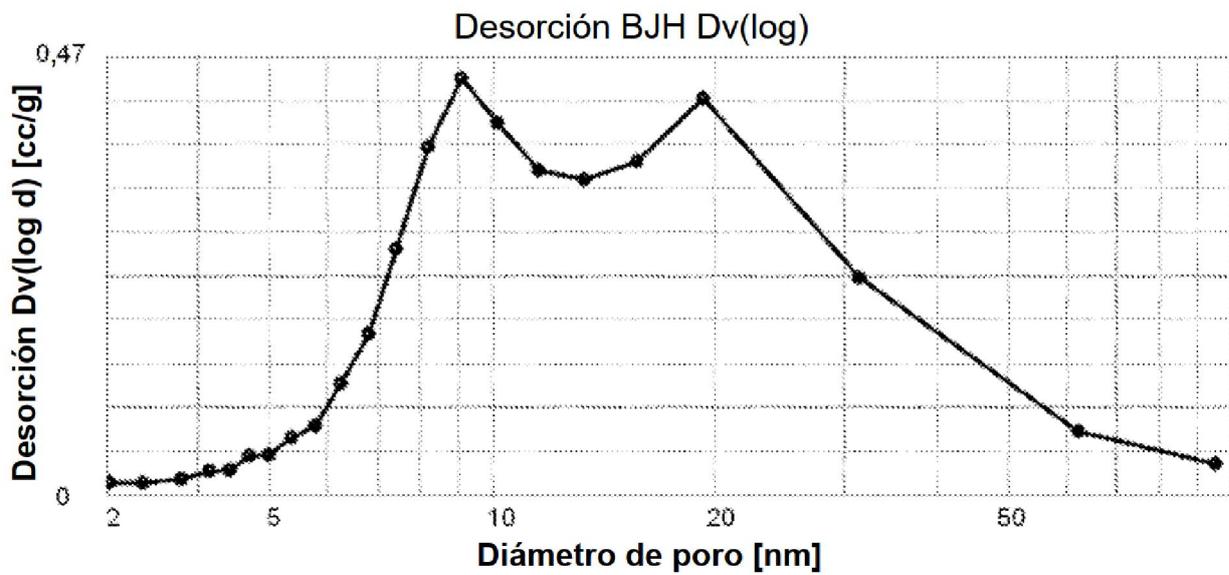


Figura 5/8

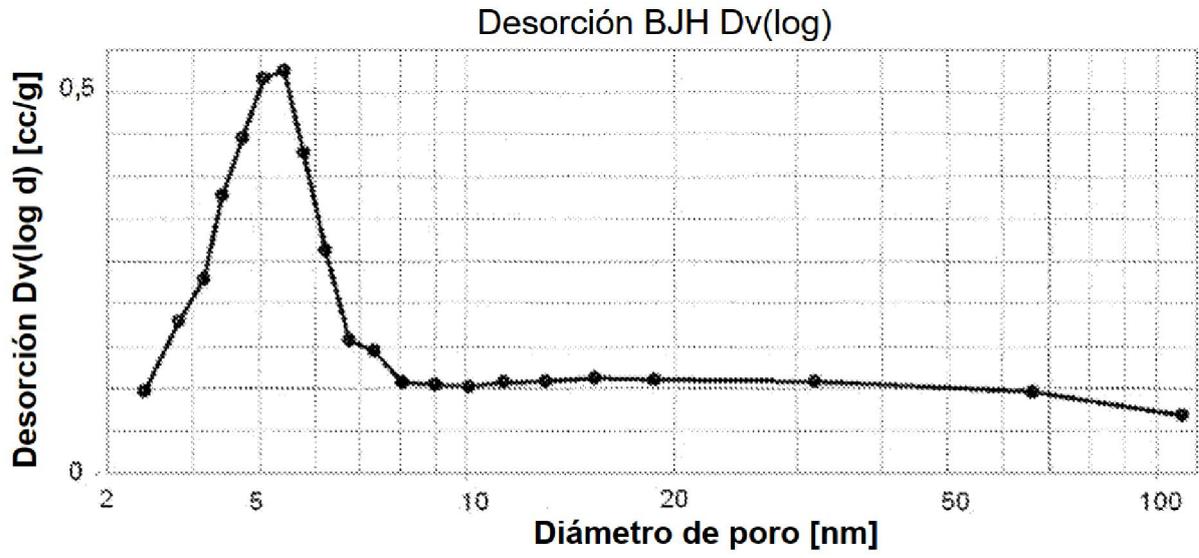


Figura 6/8

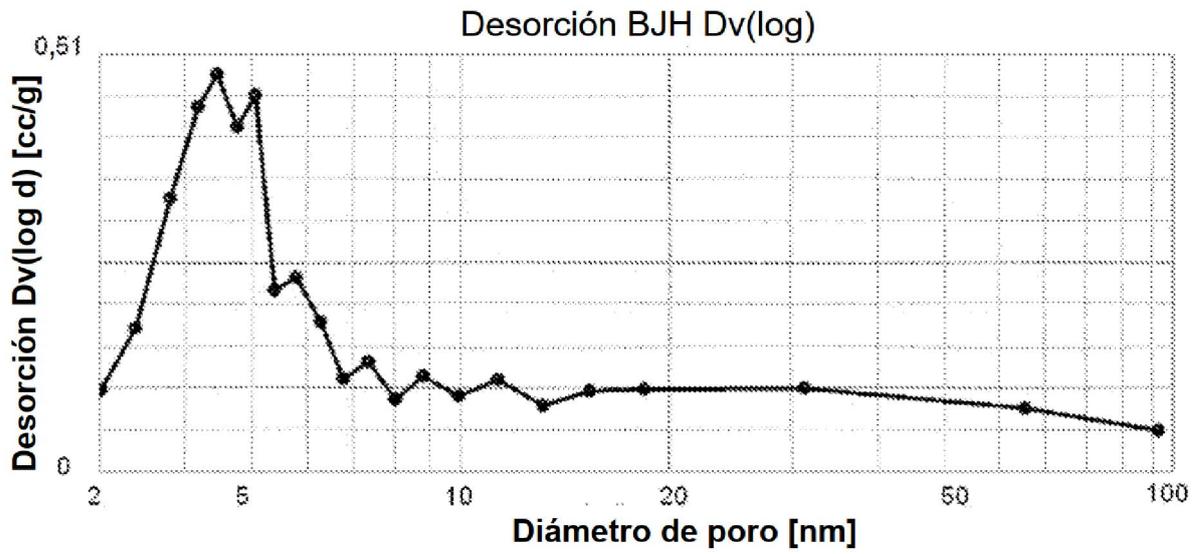


Figura 7/8

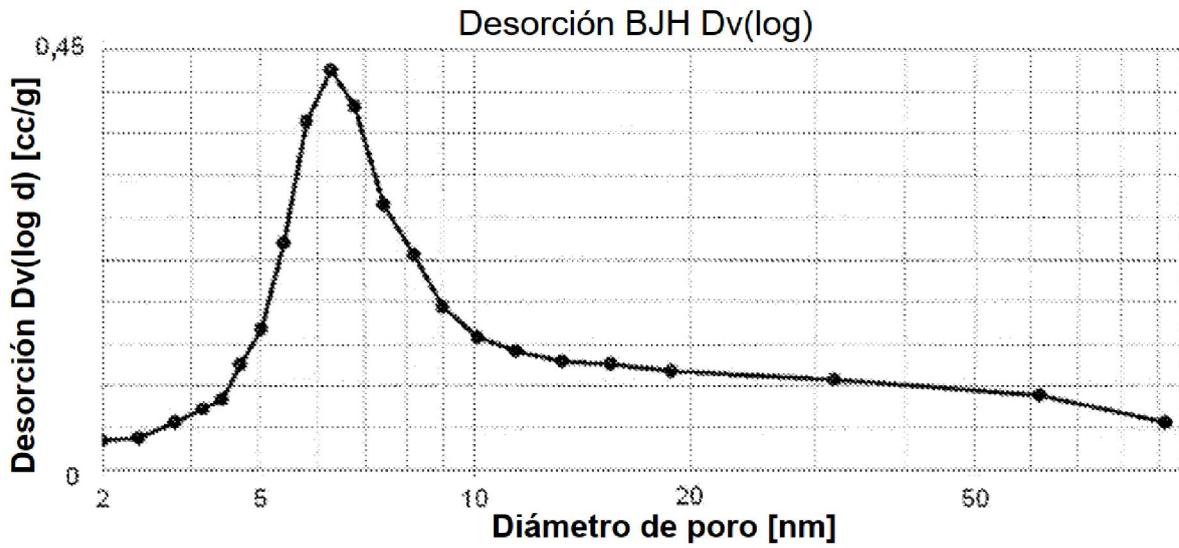


Figura 8/8

