

  
**PCT** ORGANIZACION MUNDIAL DE LA PROPIEDAD INTELECTUAL  
 Oficina Internacional  
**SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACION  
 EN MATERIA DE PATENTES (PCT)**

<p><b>(51) Clasificación Internacional de Patentes<sup>6</sup> :</b>  <b>B01D 53/86, B01J 35/04, 21/04, 21/06,                  23/20, 23/42, C01B 17/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p><b>(11) Número de publicación internacional:</b>      <b>WO 00/69546</b></p> <p><b>(43) Fecha de publicación internacional:</b>      23 de Noviembre de 2000 (23.11.00)</p>
<p><b>(21) Solicitud internacional:</b>      PCT/ES99/00139</p> <p><b>(22) Fecha de la presentación internacional:</b>                  14 de Mayo de 1999 (14.05.99)</p> <p><b>(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):</b>                  CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS [ES/ES]; Calle Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).</p> <p><b>(72) Inventores; e</b></p> <p><b>(75) Inventores/solicitantes (sólo US):</b> BLANCO ALVAREZ, Jesús [ES/ES]; Insto. Catalis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, UAM Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). AVILA GARCIA, Pedro [ES/ES]; Insto. Catalis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, UAM Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). ALVAREZ SAIZ, M<sup>a</sup> Esperanza [ES/ES]; Insto. Catalis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, UAM Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). CHACON LARIOS, Carlos [ES/ES]; Insto. Catalis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, UAM Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). RAMOS JIMENEZ, Juan Miguel [ES/ES]; Insto. Catalis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, UAM Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).</p>	<p><b>(74) Mandatario:</b> OJEDA GARCIA, Pedro; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Calle Serrano, 113, E-28006 Madrid (ES).</p> <p><b>(81) Estados designados:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, Patente ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Patente euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), Patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Publicada</b>  <i>Con informe de búsqueda internacional.                  Con reivindicaciones modificadas.</i></p>	
<p><b>(54) Title:</b> PARALLEL FLOW CATALYSTS FOR SULFUR DIOXIDE OXIDATION</p> <p><b>(54) Título:</b> CATALIZADORES DE FLUJO PARALELO PARA LA OXIDACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>The invention relates to novel method for preparing catalysts that satisfactorily meet the necessary requirements for different industrial applications involving catalytic oxidation of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>. Said materials or the supports thereof consist of honeycombed structures which are formed by extruding the corresponding precursor pastes with the aid of a natural silicate. Said method can be used for preparing supported platinum catalysts and massive vanadium/potassium catalysts with high catalytic and fluid-dynamic performance for the above-mentioned oxidation process. Said catalysts are particularly suitable for treating or purifying large volumes of gases with a low SO<sub>2</sub> content, which are generally emitted by combustion units and other industrial processes.</p> <p><b>(57) Resumen</b></p> <p>En la presente invención se describe un nuevo procedimiento de preparación de catalizadores que cumplen satisfactoriamente los requerimientos exigibles en distintas aplicaciones industriales del proceso de oxidación catalítica de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>. Estos materiales o sus soportes están conformados en estructuras de panal de abeja, mediante extrusión de las correspondientes pastas precursoras con ayuda de un silicato natural. Mediante este procedimiento se preparan catalizadores de platino soportado y catalizadores máscicos de vanadio/potasio que reúnen altas prestaciones catalíticas y fluidodinámicas para el proceso de oxidación indicado. Estos catalizadores son especialmente adecuados para el tratamiento o depuración de grandes volúmenes de gases con bajo contenido en SO<sub>2</sub>, que generalmente emiten unidades de combustión y otros procesos industriales.</p>		

**UNICAMENTE PARA INFORMACION**

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

<b>AL</b>	Albania	<b>ES</b>	España	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Eslovenia
<b>AM</b>	Armenia	<b>FI</b>	Finlandia	<b>LT</b>	Lituania	<b>SK</b>	Eslovaquia
<b>AT</b>	Austria	<b>FR</b>	Francia	<b>LU</b>	Luxemburgo	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australia	<b>GA</b>	Gabón	<b>LV</b>	Letonia	<b>SZ</b>	Swazilandia
<b>AZ</b>	Azerbaiyán	<b>GB</b>	Reino Unido	<b>MC</b>	Mónaco	<b>TD</b>	Chad
<b>BA</b>	Bosnia y Herzegovina	<b>GE</b>	Georgia	<b>MD</b>	República de Moldova	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagascar	<b>TJ</b>	Tayikistán
<b>BE</b>	Bélgica	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Ex República Yugoslava de	<b>TM</b>	Turkmenistán
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Grecia		Macedonia	<b>TR</b>	Turquía
<b>BG</b>	Bulgaria	<b>HU</b>	Hungría	<b>ML</b>	Malí	<b>TT</b>	Trinidad y Tabago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irlanda	<b>MN</b>	Mongolia	<b>UA</b>	Ucrania
<b>BR</b>	Brasil	<b>IL</b>	Israel	<b>MR</b>	Mauritania	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarús	<b>IS</b>	Islandia	<b>MW</b>	Malawi	<b>US</b>	Estados Unidos de América
<b>CA</b>	Canadá	<b>IT</b>	Italia	<b>MX</b>	México	<b>UZ</b>	Uzbekistán
<b>CF</b>	República Centroafricana	<b>JP</b>	Japón	<b>NE</b>	Níger	<b>VN</b>	Viet Nam
<b>CG</b>	Congo	<b>KE</b>	Kenya	<b>NL</b>	Países Bajos	<b>YU</b>	Yugoslavia
<b>CH</b>	Suiza	<b>KG</b>	Kirguistán	<b>NO</b>	Noruega	<b>ZW</b>	Zimbabue
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	República Popular	<b>NZ</b>	Nueva Zelandia		
<b>CM</b>	Camerún		Democrática de Corea	<b>PL</b>	Polonia		
<b>CN</b>	China	<b>KR</b>	República de Corea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CU</b>	Cuba	<b>KZ</b>	Kazakstán	<b>RO</b>	Rumania		
<b>CZ</b>	República Checa	<b>LC</b>	Santa Lucía	<b>RU</b>	Federación de Rusia		
<b>DE</b>	Alemania	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudán		
<b>DK</b>	Dinamarca	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Suecia		
<b>EE</b>	Estonia	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		

## Catalizadores de flujo paralelo para la oxidación de dióxido de azufre

La oxidación catalítica de dióxido de azufre es un proceso utilizado tradicionalmente para la fabricación de ácido sulfúrico. En estas unidades, la corriente  
5 gaseosa que contiene una concentración de  $\text{SO}_2$  igual o superior al 10% en volumen y suficiente oxígeno, se hace pasar a través de un reactor catalítico de lecho fijo para transformar el dióxido de azufre en trióxido de azufre con conversiones superiores al 90% vol.

10 Las primeras unidades que se instalaron a Europa, a finales del siglo pasado, utilizaban catalizadores de platino soportado sobre materiales resistentes al ácido, como asbestos, sulfato de magnesio o gel de sílice. Estos materiales fueron sustituidos en la década de los años treinta por compuestos de vanadio y potasio soportados sobre sílice, que si bien presentan menor actividad catalítica que los  
15 anteriores, resultan más económicos y con mayor resistencia al envenenamiento.

Un catalizador comercial representativo de los utilizados en las fábricas de ácido sulfúrico para la oxidación de  $\text{SO}_2$  en estado activado, tendría la composición ponderal siguiente:  $\text{K}_2\text{O}$ : 13,0;  $\text{V}_2\text{O}_5$ : 6,9;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,5;  $\text{SO}_3$ : 19,9; resto:  $\text{SiO}_2$ . Estos  
20 catalizadores máxicos se preparan en forma de extruidos, y se activan por calcinación en presencia de  $\text{SO}_2$  para formar una mezcla de piroulfatos de vanadio y potasio que, alojada en los espacios interparticulares de la sílice, puede estar en forma líquida bajo condiciones de reacción, Tandy, G.H., J. Appl. Chem., 6, 68 (1968).

25 Por otro lado, las emisiones de óxidos de azufre constituyen una de las fuentes principales de contaminación atmosférica. Los sistemas de combustión, especialmente las centrales térmicas, refinerías de petróleo, unidades de tostación de minerales y otros procesos industriales, incluida la fabricación de ácido sulfúrico, son importantes generadores de gases de chimenea con altas concentraciones de óxidos  
30 de azufre. Así, por ejemplo, una central térmica que utiliza carbón o fuel-oil con 2-5%

en peso de azufre emite unos gases que típicamente contienen entre 1000 y 4000 ppm de  $\text{SO}_2$  y alrededor de 10-50 ppm de  $\text{SO}_3$ .

Los procedimientos desarrollados para limitar la contaminación por óxidos de azufre son muy variados, si bien recientemente están adquiriendo cada vez mayor relevancia los basados en la oxidación catalítica del dióxido de azufre. En estos procesos, el  $\text{SO}_2$  presente en los gases de emisión (300-4000 ppm), que asimismo deben contener suficiente oxígeno molecular, se transforma en  $\text{SO}_3$  con ayuda de un catalizador a temperaturas de 250-500°C. La mayor aceptación de estos procesos se debe a que generalmente pretenden beneficiar el  $\text{SO}_3$  generado para la posterior fabricación de productos con cierto valor en el mercado, típicamente abonos o ácido sulfúrico. Así, por ejemplo, en el trabajo de Stiles, Pat U.S. 3.987.153, se describe un catalizador con forma de extruido tableta o gránulo preparado con  $\text{CsVO}_3$  y  $\text{RbVO}_3$  activado con sulfatos y soportado sobre óxidos refractarios, donde el  $\text{SO}_3$  formado se transforma en ácido sulfúrico con ayuda de agua oxigenada. En otro estudio, Squires, Pat. U.S. 3.957.953, partículas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  finamente divididas se depositan sobre un panel de gránulos de dolomita y carbonato cálcico para transformar el  $\text{SO}_3$  generado en sulfato cálcico.

Sistemas semejantes basados en catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$  están descritos, e.g., en Fleming, Pat. U.S. 3.795.732, y Amendola, Pat. U.S. 4.120.669. Todos ellos están limitados por la pérdida de carga que produce el gas a su paso a través del catalizador. En el procedimiento de Rutledge, Pat. U.S. 4.649.034, de difícil operación, el catalizador granulado se pone en contacto con los gases, adicionándolo en forma de ducha junto con un óxido alcalinotérreo finamente dividido, para formar sulfato cálcico y donde se separa del catalizador por diferencia de tamaños.

En el trabajo de Matsuda, Pat. U.S. 4.350.670, se describen catalizadores preparados por impregnación de metales nobles, preferentemente platino, sobre dióxido de titanio en forma de panal de abeja; el  $\text{SO}_3$  formado se hace reaccionar con

componentes de la ceniza volante procedente de la combustión del carbón para formar sulfato cálcico. En este mismo documento, se reivindica un proceso para la eliminación consecutiva de los óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre, utilizando para los primeros una unidad de reducción selectiva con amoníaco y catalizadores convencionales para dicha reacción, asimismo en forma de panal de abeja.

Este mismo procedimiento para la eliminación consecutiva de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, la describe Shoubye, Pat. U.S. 4.781.902, si bien el catalizador para la oxidación de  $\text{SO}_2$  es de compuestos de vanadio/potasio soportados sobre sílice y en forma de gránulos, pastillas o extruidos que, según se indica, pueden asimismo servir para retener cenizas volantes.

También están registrados procedimientos que utilizan adsorbentes con función catalítica que generalmente están preparados con compuestos de vanadio soportados sobre carbón activo, e.g., Eguchi, Pat. U.S. 3.667.910, que pueden estar promovidos por sulfatos de níquel y potasio, Ratcliffe, Pat. U.S. 4.140.752 y donde la desorción del  $\text{SO}_2$  se produce a alta temperatura ( $450-650^\circ\text{C}$ ), y en contacto con aire se transforma en  $\text{SO}_3$ , para cuya operación se ha propuesto un reactor de diseño especial y operación rotatoria Weky, Pat. U.S. 3.615.196.

Para completar el análisis del estado del arte en cuanto a la oxidación catalítica de  $\text{SO}_2$ , es preciso citar el proceso de acondicionamiento de gases de combustión de carbón con bajo contenido en azufre. En estos sistemas, es necesario aumentar el contenido de  $\text{SO}_3$  por oxidación de  $\text{SO}_2$ , con objeto de reducir la resistividad de las cenizas volantes a valores de alrededor de  $5 \times 10$  ohm-cm y así, optimar el funcionamiento del precipitador electrostático que se instala aguas abajo de la unidad de oxidación, para precipitar las cenizas volantes cuya resistividad ha disminuido tras absorber el  $\text{SO}_3$  formado. Este proceso se describe en Altman, Pat. U.S. 5.011.516, donde la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  se lleva a cabo mediante un catalizador de vanadio/potasio soportado sobre sílice, que da lugar a transformaciones

de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  de alrededor del 50% y que debe estar conformado en estructura de tubos huecos o de panal de abeja, al objeto de no limitar el paso a su través de las cenizas volantes. Sin embargo, en la aplicación de este procedimiento, denominado proceso Epricon, el catalizador se prepara recubriendo estructuras cerámicas de panal  
5 de abeja de un material de bajo coeficiente de expansión térmica, probablemente cordierita, con un material catalíticamente activo basado en compuestos de vanadio, Humphrey, R.A. and Dahlberg, N.W., Power, 52-54, March, 1996.

10 Generalmente, los requerimientos exigibles a un catalizador son alta selectividad, bajo coste, larga duración y fácil manejo; sin embargo, y muy especialmente cuando se pretende tratar grandes volúmenes de gases, son asimismo condiciones necesarias, una alta resistencia a la abrasión y una forma física que ocasione bajos valores de pérdida de carga.

15 Esta última condición se cumple cuando el catalizador se dispone en láminas o placas paralelas, o preferiblemente se conforma en paralelepípedos que están perforados a lo largo del eje longitudinal por canales paralelos, con una densidad de 4-70 canales por  $\text{cm}^2$  de sección transversal. La pérdida de carga o caída de presión que origina el paso de los gases a través del catalizador conformado de esta manera es de  
20 dos o tres órdenes de magnitud inferior a la que se produce cuando se utilizan lechos convencionales de partículas, ver por ejemplo DeLuca, J.P. y Campbell, L.E. Adv. Mat. Cat., 293 (1977). Estas estructuras paralelepípedas perforadas, que se denominan monolitos o panal de abeja, tienen su mayor aplicación industrial en los convertidores catalíticos de los automóviles de gasolina, si bien su uso viene extendiéndose en los  
últimos años a otras aplicaciones industriales, e.g. Blanco, Pat. Esp. 8.803.453.

25

Ninguno de los catalizadores hasta ahora conocidos para la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  cumple con la condición de baja pérdida de carga, junto con la suficiente resistencia a la abrasión, o resistencia a ciclos térmicos. Esta situación limita las posibilidades de aplicación industrial de este proceso, especialmente para el  
30 tratamiento o depuración de grandes volúmenes de gases.

En efecto, en los catalizadores con estructura de panal de abeja que se han propuesto, la fase activa o bien está depositada por impregnación, como es en el caso de los metales nobles propuesto por Matsuda, Pat. U.S. 4.350.670, y que lógicamente presenta baja resistencia a la abrasión, puesto que los gases al ir desgastando la superficie del catalizador, arrastrarán de forma principal los metales depositados sobre el mismo, o bien la fase activa se deposita como recubrimiento sobre un soporte cerámico inerte, como es el caso de la patente de Altman, Pat. U.S. 5.011.516, cuya aplicación se describe en el artículo citado de la revista Power, donde previsiblemente el material activo de alta superficie específica se desgastará por el paso de los gases, o se desprenderá del material cerámico subyacente, al someterlo a ciclos térmicos, por la diferencia de valores del coeficiente de expansión térmica entre ambos materiales.

Los catalizadores preparados de acuerdo con esta invención, conformados en estructura de panal de abeja con forma geométrica de paralelepípedo y está perforada por canales paralelos a su eje longitudinal en número de 2-60 canales por centímetro cuadrado de sección transversal, en forma cuadrada, hexagonal, triangular o redonda, siendo el espesor de pared inferior a 1,5 mm. Estos catalizadores evitan total o parcialmente las limitaciones arriba descritas, al tiempo que presentan las prestaciones exigibles en los procesos de oxidación catalítica de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, muy especialmente para aquellos donde se requiere el tratamiento de grandes volúmenes de gases.

En el procedimiento objeto de esta invención, la preparación de catalizadores se lleva a cabo por extrusión de pastas que contienen, junto con los componentes del soporte y/o precursores de la fase activa del catalizador, silicatos de magnesio y aluminio, especialmente  $\alpha$ -sepiolita que, efectivamente facilitan o posibilitan la operación de conformado, y asimismo, confieren al producto terminado excepcionales propiedades mecánicas.

La sepiolita es un silicato de magnesio hidratado de origen natural para la que se han propuesto diversas fórmulas estructurales, tales como  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  con variaciones estequiométricas en cuanto al número de protones, grupos hidroxilo superficiales y moléculas de agua de cristalización, dependiendo de su origen y posteriores tratamientos de purificación. El empleo de la sepiolita como componente de catalizadores es relativamente reciente. Así, por ejemplo, se describe su empleo como soporte de metales nobles utilizados como catalizadores en la reducción de hidrocarburos en la Pat. Esp. 530.566 o como soporte de níquel para procesos de hidrogenación y deshidrogenación en la Pat. Esp. 524.260.

10

La sepiolita natural utilizada en esta invención es  $\alpha$ -sepiolita en forma compacta, comercialmente conocida como sepiolita de Vallecas, cuyo contenido típico en impurezas es el siguiente:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2,6%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,3%;  $\text{K}_2\text{O}$ : 0,6%;  $\text{CaO}$ : 0,9%;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,1%. El contenido en sepiolita de los materiales preparados en esta invención es, preferiblemente, del 20-80% en peso.

15

Estas sepiolitas presentan una estructura fibrosa consistente en unas cintas tipo talco paralelas al eje de la fibra con dos capas de unidades tetraédricas de silice unidas a una capa de unidades octaédricas de magnesio a través de átomos de oxígeno. Información más detallada se encuentra en la revisión efectuada por Alvarez A. (Palygorskite-sepiolite. Occurrences. Génesis and Uses. Section VI, pág. 253-286. Editado por Singer y E. Galán, Elsevier 1984).

20

En la presente invención la  $\alpha$ -sepiolita en forma compacta se seca a  $200^\circ\text{C}$  con objeto de eliminar el agua físicamente adsorbida. Posteriormente, se muele seleccionando un tamaño de partícula por debajo de  $200\ \mu\text{m}$  de diámetro. Esta sepiolita presenta una superficie específica de  $250\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$ , medida por adsorción de nitrógeno mediante el método BET; cuando se trata este material a  $500^\circ\text{C}$  se observa una pérdida de superficie específica, obteniéndose valores próximos a  $150\ \text{m}^2\text{g}^{-1}$ , debido a la desaparición de los poros de diámetro más pequeño. Este tratamiento, sin

30

embargo, no destruye la estructura fibrilar de la sepiolita, según se puede evidenciar por microscopía electrónica de barrido.

Un análisis de porosimetría, por la técnica de penetración de mercurio, de la sepiolita tratada a 500°C durante cuatro horas en atmósfera de aire, indica que en este material, los poros de diámetro medio superior a 60 Å ocupan un volumen próximo a 1,3 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y presentan un diámetro medio de poro de alrededor de 320 Å.

Los dos elementos básicos y diferenciadores de la técnica propuesta en esta invención son la utilización de α-sepiolita y el conformado de los catalizadores de oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> en estructuras de panal de abeja. A continuación, se muestra la utilidad de esta técnica para la obtención de tres tipos diferentes de catalizadores. En primer lugar, se describe el procedimiento de preparación de catalizadores de platino; seguidamente se indica el método para la preparación de catalizadores másicos de vanadio/potasio/TiO<sub>2</sub> y finalmente, se muestra el procedimiento de preparación de catalizadores, asimismo másicos, de vanadio/potasio/SiO<sub>2</sub>.

Los soportes de panal de abeja descritos en esta invención para la preparación de los catalizadores de platino, presentan en común la presencia de α-sepiolita. Este material se utiliza mezclado con boehmita con eventual adición de silicato de aluminio.

La boehmita utilizada mantiene una superficie específica de aproximadamente 215 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, después del tratamiento a 500°C durante 4 horas en aire. Este tipo de alúmina se emplea en la elaboración de los catalizadores de platino soportado, ya que proporciona numerosos puntos de anclaje al platino, de forma que la distribución del mismo sobre la superficie del soporte favorezca la reacción de oxidación del SO<sub>2</sub>. Con respecto a la porosimetría de mercurio, los poros de diámetro medio superior a 60 Å ocupan un volumen próximo a 0,7 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y presentan un diámetro medio de poro de alrededor de 16 Å. El tamaño medio seleccionado de este

material se encuentra por debajo de las 200  $\mu\text{m}$ . Las principales impurezas que generalmente acompañan a la alúmina utilizada son carbón: 0,3%;  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 0,01% y  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,002%, con respecto al peso total del producto.

5 El silicato de aluminio utilizado presenta un tamaño de partícula inferior a 50  $\mu\text{m}$ , al objeto de mejorar las propiedades reológicas de las pastas preparadas y así, favorecer la extrusión de las mismas. Este silicato posee una superficie específica de  $37 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , con un volumen de poro de  $0,18 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  y un diámetro medio de 160 Å.

10 En esta invención, los soportes se preparan mezclando en seco los componentes seleccionados durante el tiempo suficiente, para conseguir que las partículas se distribuyan homogéneamente. La siguiente etapa corresponde al amasado, previa adición de la cantidad de agua necesaria. A continuación, se extruye la pasta en forma de panal de abeja y se seca a baja temperatura antes de pasar a la  
15 etapa de calcinación en aire a  $500^\circ\text{C}$ . Por último, se lleva a cabo la impregnación de los soportes calcinados con una sal de platino, para posteriormente reducir el catión platino a platino metálico a  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ . Los catalizadores, propiamente dichos, se preparan por impregnación con una sal de platino de un soporte elaborado con mezclas de alumina, silicato de aluminio y  $\alpha$ -sepiolita, siendo el contenido de este último material igual o  
20 inferior al 80% en peso y la cantidad de platino depositado entre 0,1 y 1% en peso. Estos catalizadores a temperaturas de  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  y velocidades espaciales de  $200\text{--}10.000 \text{ h}^{-1}$ , C.N., convierten el 85-95% vol. de dióxido de azufre a trióxido de azufre.

25 Los catalizadores de platino preparados presentan una superficie específica que es la suma proporcional de sus respectivos soportes. Así, por ejemplo, el catalizador que contiene el 80% de sepiolita y 20% de alúmina, posee una superficie específica de  $162 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , un valor experimental que se aproxima al calculado teniendo en cuenta los porcentajes de sus componentes.

Con respecto a la preparación de los catalizadores básicos de vanadio/potasio/TiO<sub>2</sub>, los componentes empleados en esta invención corresponden a una anatasa con una pureza del 98,7% en peso, con una superficie específica de 70 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y un tamaño medio de partícula de 0,4 μm, siendo el volumen de poro para un diámetro medio superior a 60 Å de 0,6 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y el diámetro medio de poro alrededor de 2300 Å. Con respecto a otros componentes del soporte, se ha empleado α-sepiolita y en algunos casos, asimismo, el silicato de aluminio, ambos descritos anteriormente. Como precursores de la fase activa del catalizador, se han utilizado sales de vanadio y potasio solubles en agua a temperatura ambiente.

10

Estos catalizadores básicos se preparan mezclando en seco los componentes del soporte conjuntamente con las sales precursoras de la fase activa. El amasado se lleva a cabo con la cantidad de agua requerida por cada mezcla de sólidos para su posterior extrusión con configuración de panal de abeja. Los materiales obtenidos se someten a un proceso de secado con el fin de eliminar el agua absorbida. Posteriormente, se tratan entre 400-500°C en atmósfera de SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> durante un tiempo para obtener los catalizadores de oxidación.

15

En la preparación de los catalizadores básicos de vanadio/potasio/SiO<sub>2</sub>, la sílice se aporta con tierra de diatomeas adecuadamente tratada, con una superficie específica de 10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, un volumen de poros de 0,75 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y un diámetro medio de poro de 8500 Å, que corresponde a espacios interparticulares.

20

Para la preparación de estos catalizadores se mezclan en seco las partículas de diatomea, silicato de aluminio, α-sepiolita y la sal de potasio. Por otra parte, se prepara una disolución acuosa de la sal de vanadio, con acidez controlada, que se adiciona sobre la mezcla de polvos, amasando hasta conseguir una pasta homogénea. Posteriormente, esta pasta se procesa mediante extrusión para su conformado en estructuras de panal de abeja. Estos materiales se someten a un proceso de secado con el fin de eliminar el agua absorbida. Posteriormente, se tratan entre 400-500°C en

30

atmósfera de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  durante un tiempo para obtener los catalizadores de oxidación. Así, se preparan catalizadores másicos con  $\alpha$ -sepiolita, dióxido de titanio, vanadio y potasio, donde el contenido de dióxido de titanio es igual o inferior al 60% en peso, el de vanadio es igual o superior al 7% en peso como  $\text{V}_2\text{O}_5$ , con una relación atómica de KV de 3-4; estos catalizadores a temperaturas de 430-490°C y velocidades espaciales de 200- 10.000  $\text{h}^{-1}$ , C.N., convierten el 75-80% vol. de dióxido de azufre a trióxido de azufre.

Catalizadores másicos con  $\alpha$ -sepiolita, tierra de diatomeas, vanadio y potasio donde el contenido de tierra de diatomeas es igual o inferior al 80% en peso, el de vanadio es igual o superior al 7% en peso como  $\text{V}_2\text{O}_5$ , con una relación atómica de KV de 3-4; estos catalizadores a temperaturas de 430-490°C y velocidades espaciales de 200-10.000  $\text{h}^{-1}$ , C.N., convierten el 90-99% vol. de dióxido de azufre a trióxido de azufre.

El procedimiento de preparación de estos nuevos materiales, así como su comportamiento satisfactorio como catalizadores en la oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , se pone de manifiesto en los ejemplos siguientes, cuyo contenido no debe considerarse, en ningún caso, limitativo de esta invención.

20

*Ejemplo 1: Preparación del catalizador 1*

Se mezclan en seco 480 g de  $\alpha$ -sepiolita con 120 g de boehmita durante 5 horas. A continuación se amasa a temperatura ambiente durante 4 horas, añadiendo 5 400 ml de agua. La pasta se acondiciona y se extruye, obteniéndose estructuras paralelepípedas con configuración de panal de abeja, que se secan durante 12 horas a 110°C y, posteriormente se tratan a 500°C en aire durante 4 horas. El soporte así obtenido posee un espesor de pared de 0,09 cm y 8,2 celdas por cm<sup>2</sup> de sección transversal.

10

Por otro lado, se preparan 222 ml de una solución acuosa de ácido cloroplatínico con un concentración de platino de 600 ppmv y se impregna con ella el soporte. a continuación se seca a 110°C durante 4 horas antes de su reducción en una corriente de amoníaco diluido al 5% en nitrógeno a 440°C durante dos horas. El 15 producto resultante es un material con un contenido del 0,17% en peso de platino con respecto al peso total de catalizador.

*Ejemplo 2: Preparación del catalizador 2*

20

Se mezclan en seco 320 g de  $\alpha$ -sepiolita con 320 g de boehmita y 160 g de silicato de aluminio durante 5 horas. A continuación, se amasa a temperatura ambiente durante 4 horas, añadiendo 800 ml de agua. La pasta se acondiciona y se extruye, obteniéndose un soporte con configuración de panal de abeja de celdas cuadradas. Los monolitos se secan durante 12 horas a 110°C, antes de tratarlos a 500°C en aire 25 durante 4 horas. El soporte así obtenido posee un espesor de pared de 0,09 cm y 8,2 celdas por cm<sup>2</sup> de sección transversal.

El soporte se impregna con 80 ml de una solución acuosa de ácido cloroplatínico que contiene 700 ppmv de platino. El proceso de secado y reducción es

igual que el seguido en el ejemplo 1. El producto resultante presenta un porcentaje del 0,14% en peso de platino con respecto al peso total del catalizador.

*Ejemplo 3: Ensayos de actividad de los catalizadores de platino soportado.*

5

Los catalizadores de los ejemplos 1 y 2 se someten a ensayos de actividad, empleando una corriente de N<sub>2</sub> que contiene un 0,1 y 7% vol. de SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, respectivamente. La velocidad espacial varía entre 5200 y 6400 h<sup>-1</sup> (C.N.), la velocidad lineal entre 0,7 y 0,9 ms<sup>-1</sup> (C.N.), la temperatura entre 450-470°C, con una presión de trabajo de 1,1 atmósferas. Se analiza la concentración de SO<sub>2</sub> a la entrada y salida del reactor mediante cromatografía de gases.

10

Los resultados muestran una conversión de SO<sub>2</sub> del 92-94% vol. para los dos catalizadores tras 15 horas de operación. Según el análisis termogravimétrico llevado a cabo a 5 grados por minuto en atmósfera de aire, la sulfatación del catalizador con mayor contenido en alúmina (catalizador del ejemplo 2) es superior y corresponde al 22% (como SO<sub>3</sub>) en peso frente al 11% en peso del catalizador del ejemplo 1. A pesar de la sulfatación y correspondiente pérdida de área, la conversión es alta y similar en ambos catalizadores.

15  
20

*Ejemplo 4: Preparación del catalizador 4*

Se mezclan 194,8 g de sulfato de vanadilo pentahidratado, 234,7 g de sulfato potásico, 248,7 g de  $\alpha$ -sepiolita y 344,7 g de dióxido de titanio. La mezcla mecánica de estos sólidos se mantiene durante 5 horas, tras las cuales se añaden 300 ml de agua y se amasa durante 4 horas más. Posteriormente, se acondiciona la pasta y se extruye, obteniéndose paralelepípedos que se secan a temperatura ambiente durante 16 horas, antes de tratarlos a 110°C durante 24 horas. Los catalizadores así obtenidos poseen un espesor de pared de 0,08 cm y 8,6 celdas por cm<sup>2</sup> de sección transversal, un

25

porcentaje final en peso del 60% de  $\text{TiO}_2$ , del 7% en  $\text{V}_2\text{O}_5$  y una relación atómica KV de 3,5.

*Ejemplo 5: Preparación del catalizador 5*

5

Se mezclan 233,7 g de sulfato de vanadilo pentahidratado, 281,6 g de sulfato potásico, 345,6 g de  $\alpha$ -sepiolita y 344,6 g de dióxido de titanio. La mezcla mecánica de estos sólidos se mantiene durante 5 horas, tras las cuales se añaden 450 ml de agua y se amasa durante 4 hora más. Posteriormente, se acondiciona la pasta y se extruye, obteniéndose paralelepípedos que se secan a temperatura ambiente durante 16 horas, antes de tratarlos a  $110^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Los catalizadores así obtenidos poseen un espesor de pared de 0,08 cm y 9,2 celdas por  $\text{cm}^2$  de sección transversal, un porcentaje final en peso del 50% de  $\text{TiO}_2$ , del 7% en  $\text{V}_2\text{O}_5$  y una relación atómica KV de 3,5.

15

*Ejemplo 6: Preparación del catalizador 6*

Se mezclan 817,9 g de sulfato de vanadilo pentahidratado, 985,6 g de sulfato potásico, 1600,4 g de  $\alpha$ -sepiolita y 1060,1 g de dióxido de titanio. La mezcla mecánica de estos sólidos se mantiene durante 5 horas, tras las cuales se añaden 918 ml de agua y se amasa durante 4 horas más. Posteriormente, se acondiciona la pasta y se extruye, obteniéndose paralelepípedos que se secan a temperatura ambiente durante 16 horas, antes de tratarlos a  $110^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Los catalizadores así obtenidos poseen un espesor de pared de 0,08 cm y 9,2 celdas por  $\text{cm}^2$  de sección transversal, un porcentaje final en peso del 40% de  $\text{TiO}_2$ , de 6,2% en  $\text{V}_2\text{O}_5$  y una relación atómica KV de 3,5.

25

30

*Ejemplo 7: Ensayos de actividad de los catalizadores básicos vanadio/potasio/TiO<sub>2</sub>*

Los catalizadores monolíticos de los ejemplos 4, 5 y 6 se ensayan en la reacción de oxidación del SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> en las siguientes condiciones: temperatura de 5 450°C, velocidad espacial (C.N.) entre 5200-6650 h<sup>-1</sup>, velocidad lineal (C.N.) entre 0,8-0,9 ms<sup>-1</sup>, presión de 1,1 atmósferas y una concentración de entrada de reactantes en volumen del 0,1 y 7% de SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> respectivamente y N<sub>2</sub> hasta balance, midiendo la conversión de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> al cabo de 15 horas de operación.

10 Los valores de conversión obtenidos para el catalizador que contiene el 50% de dióxido de titanio corresponde a aproximadamente el 80% vol. cantidades superiores de TiO<sub>2</sub> colmatan la estructura fibrosa de la  $\alpha$ -sepiolita, mientras que cantidades inferiores al 50% en peso, dan lugar a defectos de recubrimiento de la estructura del silicato. Ambos fenómenos se reflejan en una disminución de las 15 prestaciones catalíticas de los sólidos preparados.

*Ejemplo 8: Preparación del catalizador 8*

Se pesan 490,3 g de tierra de diatomeas tratada, 172,2 g de  $\alpha$ -sepiolita, 6,7 g 20 de silicato de aluminio y 258,4 g de sulfato de potasio. Se mezclan mecánicamente estos sólidos durante 5 horas.

Por otra parte, se pesan 99,1 g de metavanadato amónico y 160,1 g de ácido 25 oxálico dihidrato y se le añaden 205 ml de agua, calentando suavemente y mediante agitación magnética hasta la total disolución de la sal de vanadio. A continuación, se mezclan los sólidos y la disolución ácida adicionando 292 ml más de agua y se amasa durante 4 horas. La pasta homogénea se acondiciona y se extruye, obteniendo paralelepípedos de canales paralelos. El secado se lleva a cabo en primer lugar a 30 temperatura ambiente durante 40 horas para después tratar a 110°C durante 48 horas más. Los catalizadores monolíticos presentan un espesor de pared de 0,09 cm y una

densidad de 7,3 celdas por  $\text{cm}^2$  de sección transversal. La composición final en peso de este catalizador corresponde al 71% de  $\text{SiO}_2$ , 7% en  $\text{V}_2\text{O}_5$  y una relación atómica k/V de 3,5.

5 *Ejemplo 9: Preparación del catalizador 9*

Se pesan 455,0 g de tierra de diatomea natural, 109,4 g de  $\alpha$ -sepiolita y 187,9 g de sulfato de potasio y se mezclan mecánicamente durante 5 horas.

10 Por otra parte, se pesan 72,0 g de metavanadato amónico y 81,7 g de ácido oxálico dihidrato, mezclándose íntimamente, añadiendo finalmente 250 ml de agua. La disolución de la sal de vanadio se lleva a cabo sin aporte de calor y agitando magnéticamente. Después de media hora, se la añade 29 g más de ácido oxálico dihidrato junto con 100 ml de agua destilada y se sigue agitando hasta la total  
15 disolución de la sal de vanadio.

Se amasa la mezcla de los tres sólidos y de la disolución ácida durante un tiempo total de 4 horas. A continuación, se acondiciona la pasta y se extruye en estructuras paralelepípedas que se secan a temperatura ambiente durante 40 horas y  
20 posteriormente se tratan a  $110^\circ\text{C}$  durante 48 horas más. Los catalizadores monolíticos presentan un espesor de pared de 0,09 cm y una densidad de 8,2 celdas por  $\text{cm}^2$  de sección transversal. La composición final en peso de este catalizador corresponde al 80% en  $\text{SiO}_2$ , 7% de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y una relación atómica KV de 3,5.

25 *Ejemplo 10: Ensayos de actividad de los catalizadores básicos vanadio/potasio/ $\text{SiO}_2$*

Los catalizadores de los ejemplos 8 y 9 se ensayan en la reacción de oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  a una temperatura entre  $450\text{--}470^\circ\text{C}$ , velocidad espacial (C.N.) entre  $5000\text{--}6000\text{ h}^{-1}$ , velocidad lineal (C.N.) alrededor de  $1\text{ ms}^{-1}$ , presión de 1,1

atmósferas y una concentración de entrada de reactantes del 0,1 y 7% vol. de SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> respectivamente y N<sub>2</sub> hasta balance.

La conversión obtenida para ambos catalizadores fue del 93-98% vol. después de 30 horas de operación.

*Ejemplo 11: Ensayos de actividad en un proceso de eliminación conjunto de óxidos de nitrógeno y azufre.*

Se han realizado ensayos de actividad en un reactor multilecho de flujo paralelo a una temperatura de 450°C, instalando en primer lugar un catalizador de panal de abeja convencional para la reducción selectiva de óxidos de nitrógeno. A continuación y en el mismo reactor se dispone el catalizador de oxidación de SO<sub>2</sub> del ejemplo 8. La concentración de reactantes en el gas alimentado corresponde a 1000 ppmv de NO<sub>x</sub>, 1000 ppmv de NH<sub>3</sub>, 1000 ppmv de SO<sub>2</sub>, 5,2% vol. de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> hasta balance. Se opera con una velocidad espacial para cada catalizador de aproximadamente 15.000 h<sup>-1</sup>. La conversión final de NO es del 80% vol. y del 60% vol. con respecto a la de SO<sub>2</sub> al cabo de 16 horas de operación.

**REVINDICACIONES**

1. **Catalizadores de flujo paralelo para la oxidación de dióxido de azufre**, caracterizados por estar conformados en estructuras de panal de abeja que contienen cantidades iguales o superiores al 10% en peso de un silicato de magnesio de origen natural conocido comercialmente como  $\alpha$ -sepiolita.  
5
2. Catalizadores según la reivindicación 1 caracterizados porque el contenido en sepiolita de los materiales preparados es preferiblemente del 20-80% en peso.  
10
3. Catalizadores según las reivindicaciones 1 y 2 porque la estructura externa del panal de abeja con forma geométrica de paralelepípedo y está perforada por canales paralelos a su eje longitudinal en número de 2-60 canales por centímetro cuadrado de sección transversal, en forma cuadrada, hexagonal, triangular o redonda, siendo el espesor de pared inferior a 1,5 mm.  
15
4. Procedimiento para la preparación de catalizadores según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque se preparan por impregnación con una sal de platino de un soporte elaborado con mezclas de alúmina, silicato de aluminio y  $\alpha$ -sepiolita, siendo el contenido de este último material igual o inferior al 80% en peso y la cantidad de platino depositado entre 0,1 y 1% en peso; estos catalizadores a temperaturas de 400-500°C y velocidades espaciales de 200-10.000 h<sup>-1</sup>, C.N., convierten el 85-95% vol. de dióxido de azufre a trióxido de azufre.  
20
5. Procedimiento para la preparación de catalizadores según las reivindicaciones 1, 2 y 3 caracterizado porque se preparan catalizadores máxicos con  $\alpha$ -sepiolita, dióxido de titanio, vanadio y potasio, donde el contenido de dióxido de titanio es igual o inferior al 60% en peso, el de vanadio es igual o superior al 7% en peso como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, con una relación atómica de K/V de 3-4; estos catalizadores a temperaturas de 430-490°C y  
25

velocidades espaciales de 200-10.000 h<sup>-1</sup>, C.N., convierten el 75-80% vol. de dióxido de azufre a trióxido de azufre.

- 5 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3 caracterizado porque se preparan catalizadores másicos con  $\alpha$ -sepiolita, tierra de diatomeas, vanadio y potasio donde el contenido de tierra de diatomeas es igual o inferior al 80% en peso, el de vanadio es igual o superior al 7% en peso como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, con una relación atómica de K/V de 3-4; estos catalizadores a temperaturas de 430-490°C y velocidades espaciales de 200-10.000 h<sup>-1</sup>, C.N., convierten el 90-99% vol. de dióxido de azufre a trióxido de azufre.

**REIVINDICACIONES MODIFICADAS**

[recibidas por la oficina Internacional el 13 de enero de 2000 (13.01.00)

reivindicaciones 1 a 6 modificadas (2 páginas)]

- 1.- **Catalizadores de flujo paralelo para la oxidación de dióxido de azufre**, caracterizados por estar conformados en estructuras de panal de abeja que contienen cantidades iguales o superiores al 10% en peso de  $\alpha$ -sepiolita, junto con alúmina o silicato de aluminio o dióxido de titanio o tierra de diatomeas o mezclas de estos, y que asimismo incorporan platino o mezclas de compuestos de vanadio y potasio como fases activas.  
5
- 2.- Catalizadores según la reivindicación 1 caracterizados porque el contenido en  $\alpha$ -sepiolita de los materiales preparados es preferiblemente del 20-80% en peso.  
10
- 3.- Catalizadores según las reivindicaciones 1 y 2 donde la estructura externa del panal de abeja tiene forma geométrica de paralelepípedo y está perforada por canales paralelos a su eje longitudinal en número de 2-12 canales por centímetro cuadrado de sección transversal, en forma cuadrada, hexagonal, triangular, siendo el espesor de pared de 0,7-1,5 mm.  
15
- 4.- Procedimiento para la preparación de catalizadores según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque se preparan por impregnación con una sal de platino de un soporte elaborado con mezclas de alúmina, silicato de aluminio y  $\alpha$ -sepiolita, siendo el contenido de este último material del 40 al 80% en peso y la cantidad de platino depositado entre 0,1 y 1% en peso, ambos con respecto al peso total de catalizador. Cuando se pasa el gas que contiene el 0,1 y 7 %vol. de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$  respectivamente a través de estos catalizadores a temperaturas de 450-470°C y velocidades espaciales de 5.000-6.500  $\text{h}^{-1}$ , C.N., eliminan el 85-95% vol. del dióxido de azufre alimentado después de 15 horas de operación.  
20  
25
- 5.- Procedimiento para la preparación de catalizadores según las reivindicaciones 1, 2 y 3 caracterizado porque se preparan catalizadores máxicos con  $\alpha$ -sepiolita, dióxido de titanio, vanadio y potasio, donde el  
30

5 contenido de dióxido de titanio es del 50-60 % en peso con respecto al soporte, el de vanadio de 6-8% en peso como  $V_2O_5$  con respecto al peso total del catalizador y con una relación atómica de K/V de 3-4. Cuando se pasa el gas que contiene el 0,1 y 7 %vol. de  $SO_2$  y  $O_2$  respectivamente a través de estos catalizadores a temperaturas de 450-470°C y velocidades espaciales de 5.000-6.500  $h^{-1}$ , C.N., eliminan el 75-80% vol. del dióxido de azufre alimentado después de 15 horas de operación.

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3 caracterizado porque se preparan catalizadores máxicos con  $\alpha$ -sepiolita, tierra de diatomeas, vanadio y potasio donde el contenido de tierra de diatomeas es de 70-85% en peso con respecto al soporte, el de vanadio es de 6-8% en peso como  $V_2O_5$  con respecto al peso total del catalizador y con una relación atómica de K/V de 3-4. Cuando se pasa el gas que contiene el 0,1 y 7 %vol. de  $SO_2$  y  $O_2$  respectivamente a través de estos catalizadores a temperaturas de 450-15 470°C y velocidades espaciales de 5.000-6.000  $h^{-1}$ , C.N., eliminan el 93-98% vol. del dióxido de azufre alimentado después de 30 horas de operación.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 99/00139

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01D 53/86, B01J 35/04, B01J 21/04, 21/06, 23/20, 23/42, C01B 17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D, B01J, C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CIBEPAT, EPODOC, STN, WPI

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. BLANCO, P. AVILA, A. BAHAMONDE, M. YATES, J.L. BELINCHON, E. MEDINA, A. CUEVAS. Influence of the operation time on the performance of a new SCR monolithic catalyst. Catalysis Today 27 (1996) pages 9-13	1-3
X	J. BLANCO, P. AVILA, M. YATES, A. BAHAMONDE. The use of sepiolite in the preparation of titania monoliths for the manufacture of industrial catalysts. Preparation of catalysts VI Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts (1995). pages 755-764	1-3
A	US 4350670 A (MATSUDA et al.) 21 September 1982 (21.09.82) column 1, lines 48-54; column 2, lines 10-42, 56-66; column 3, lines 2-4, 35-38	1-6
A	WO 99/11372 A (BULLDOG TECHNOLOGIES U.S.A. INC.) 11 March 1999 (11.03.99) page 18, lines 3-20; page 19, lines 8-10; page 20, lines 16-30; page 32, lines 24-29; page 36, lines 1-12; claims	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 November 1999 (25.11.99)

Date of mailing of the international search report

24 November 1999 (24.11.99)

Name and mailing address of the ISA/

SPTO

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/ ES 99/00139

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4350670 A	21.09.1982	JP 56031428 A DE 3031286 A	30.03.1981 25.06.1981
----- WO 99/11372 A -----	----- 11.03.1999 -----	----- AU 8778598 A -----	----- 22.03.1999 -----

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°  
PCT/ES 99/00139

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>6</sup> B01D 53/86, B01J 35/04, B01J 21/04, 21/06, 23/20, 23/42, C01B 17/00  
De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP<sup>6</sup> B01D, B01J, C01B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

CIBEPAT, EPODOC, STN, WPI

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	J. BLANCO, P. AVILA, A. BAHAMONDE, M. YATES, J.L. BELINCHÓN, E. MEDINA, A. CUEVAS. Influence of the operation time on the performance of a new SCR monolithic catalyst. Catalysis Today 27 (1996) págs. 9-13	1-3
X	J. BLANCO. P. AVILA, M. YATES, A. BAHAMONDE. The use of sepiolite in the preparation of titania monoliths for the manufacture of industrial catalysts. Preparation of catalysts VI Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts (1995). Págs. 755-764	1-3
A	US 4350670 A (MATSUDA et al.) 21.09.1982; column 1, líneas 48-54, column 2, línea 10-42, 56-66, column 3, línea 2-4, 35-38	1-6
A	WO 99/11372 A (BULLDOG TECHNOLOGIES U.S.A. INC.) 11.03.1999; pág. 18, líneas 3-20; pág. 19, líneas 8-10; pág. 20, líneas 16-30; pág. 32, líneas 24-29; pág. 36, línea 1-12; reivindicaciones	1-6

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

\* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 5 noviembre 1999 (05.11.1999)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional  
24 noviembre 1999 (24.11.99)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.  
n° de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado

Sonia González Peñalba  
n° de teléfono + 34 91 3495475

