

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 214**

51 Int. Cl.:

B01J 23/86 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2008 E 08784724 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2178638**

54 Título: **Catalizador, procedimiento para su producción y su utilización para la descomposición de N₂O**

30 Prioridad:

14.08.2007 DE 102007038711

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

25.06.2013

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP UHDE GMBH (100.0%)
Friedrich-Uhde-Strasse 15
44141 DORTMUND, DE**

72 Inventor/es:

**SCHWEFER, MEINHARD;
SIEFERT, ROLF;
SEIFERT, FRANK;
FROEHLICH, FRANK y
BURCKHARDT, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 409 214 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

Catalizador, procedimiento para su producción y su utilización para la descomposición de N_2O

El presente invento se refiere a unos catalizadores soportados para la descomposición del gas hilarante. Éstos se pueden emplear en particular en unos procedimientos industriales, en cuyos casos resulta el gas hilarante, como los de la preparación de caprolactama, ácido adípico o ácido nítrico.

En el caso de la oxidación de amoníaco a escala industrial, por ejemplo en el transcurso de la producción de ácido nítrico, junto al deseado monóxido de nitrógeno NO resulta también el indeseado gas hilarante N_2O . Éste contribuye en medida no insignificante a la descomposición del ozono estratosférico y al efecto de invernadero. Otras fuentes del gas hilarante son unas oxidaciones realizadas a gran escala técnica con ácido nítrico como agente oxidante, como por ejemplo en el caso de la preparación de ácido adípico.

Aunque la proporción volumétrica relativa de N_2O en los gases trazas relevantes para el clima en la atmósfera terrestre está situada por debajo de 0,1 % en volumen (CO_2 98,7 % en volumen, CH_4 1,2 % en volumen), su potencial de efecto de invernadero, referido al CO_2 , alcanza sin embargo el factor de 310, la proporción relativa del gas hilarante en el efecto de invernadero adicional, provocado por los seres humanos, es de aproximadamente un 30 % de la contribución de CO_2 .

Unas soluciones técnicas, para reducir las emisiones de gas hilarante en particular en el caso de la producción de ácido nítrico, puesto que este procedimiento constituye la fuente más grande de emisiones industriales de gas hilarante, ya no son solicitadas solamente por motivos de la protección del medio ambiente, sino que entretanto han sido reclamadas por el legislador

Un ejemplo de una reacción en fase gaseosa con problemática por el N_2O , realizada industrialmente a gran escala, es la preparación de ácido nítrico. Ésta se efectúa a escala industrial, por lo general, de acuerdo con el procedimiento de Ostwald mediante una oxidación catalítica de amoníaco en presencia de catalizadores de Pt/Rh. En este caso, el NH_3 es oxidado muy selectivamente para dar NO , que luego, en el transcurso del proceso ulterior, es oxidado para dar NO_2 y finalmente es convertido químicamente con agua en una torre de absorción para dar ácido nítrico. Los catalizadores de Pt/Rh están estructurados en forma de unas delgadas redes y son extendidos sobre una amplia área de superficie en un quemador. Las redes son atravesadas por una corriente de una mezcla gaseosa constituida típicamente por aproximadamente 8-12 % en volumen de amoníaco y aire, ajustándose junto a las redes, mediante la exotermia de la reacción, una temperatura de aproximadamente 850-950 °C.

Un compendio acerca del transcurso de la producción de ácido nítrico y de sus diferentes variantes de procedimiento está dado en la obra Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry [Enciclopedia de Ullmann de química industrial], volumen A 17, VCH Weinheim (1991).

Para una disminución de las emisiones de N_2O en los gases de escape de instalaciones industriales, como las instalaciones para la preparación de ácido nítrico, existen en principio tres diferentes posibilidades técnicas de procedimiento o respectivamente de instalación.

1. Medida técnica primaria

Oxidación selectiva del amoníaco para dar monóxido de nitrógeno y evitación de la formación indeseada de gas hilarante mediante una modificación de la composición química del catalizador de oxidación.

2. Medida técnica secundaria

Disminución del contenido de N_2O del gas de proceso mediante intercalamiento de un catalizador, que descompone selectivamente al gas hilarante en sus componentes N_2 y O_2 , entre las redes de metales nobles empleadas usualmente en el caso de la oxidación de amoníaco, junto a las cuales tiene lugar la oxidación, y la torre de absorción, y ciertamente delante de la primera unidad intercambiadora de calor después de la oxidación de amoníaco. La temperatura del proceso y, vinculada con ella, la necesaria temperatura de trabajo del catalizador están situadas aquí en un nivel comparativamente alto, por ejemplo entre 800 y 1.000 °C.

3. Medida técnica terciaria

Descomposición catalítica del N_2O , que está contenido en los gases de escape que abandonan las torres de absorción. En este caso se trata de una purificación de los gases de escape, conectada detrás del proceso de producción propiamente dicho. La temperatura de los gases de escape y, por consiguiente, también la temperatura de trabajo del catalizador, están situadas aquí en un valor comparativamente bajo y varían dependiendo del tipo de la instalación, por ejemplo entre 200 y 700 °C. En el caso de esta purificación de los gases de escape, el catalizador

está dispuesto entre la torre de absorción y la chimenea, de manera preferida entre la torre de absorción y la turbina para gas residual y particularmente a corta distancia delante de la turbina de gas residual.

Mientras que la variante 1 se puede conseguir por variación de los catalizadores de oxidación y/o por modificación del régimen de presiones y temperaturas del proceso, las variantes 2 y 3 exigen el empleo de unos catalizadores especiales para la descomposición selectiva de N_2O , que deben de ajustarse a todos los requisitos previamente establecidos por el proceso.

En el caso de procedimientos de oxidación con ácido nítrico como agente de oxidación, realizados a gran escala técnica, en el caso de la preparación de ácido adípico, resultan en el procedimiento grandes proporciones de gas hilarante, que pueden constituir hasta un 50 % en volumen del correspondiente gas de escape. Las temperaturas del gas de escape se pueden aumentar hasta aproximadamente 900 °C mediante la descomposición exotérmica del gas hilarante. Un apropiado catalizador para la descomposición de N_2O debe ser activo, por lo tanto, en este intervalo de temperaturas y debe ser idóneo para su empleo a largo plazo en este intervalo de temperaturas.

Unos catalizadores, que hacen posible la descomposición de N_2O en los componentes inocuos N_2 y O_2 , fueron investigados intensamente en los últimos años pasados. La anchura de banda de los materiales de catalizadores que entran en cuestión se extiende en tal caso desde unos catalizadores que contienen metales nobles, los cuales han sido aplicados de manera preferida sobre unos materiales de soporte inorgánicos no metálicos, a saber los tectosilicatos (silicatos con estructura en armazón = zeolitas), microporosos con cationes intercambiados o que contienen óxidos metálicos, hasta unos óxidos de metales de transición y unos óxidos mixtos con una estructura de perovskita o respectivamente similar a la de la perovskita o con una estructura de espinela.

En la bibliografía especializada y de patentes se comprobó la idoneidad en el principio de muchos de los mencionados materiales de catalizadores, estableciendo una presión elevada, unas temperaturas de trabajo muy altas y unas condiciones corrosivas unas exigencias especialmente altas para los catalizadores no solo en lo que se refiere a su actividad catalítica y su selectividad, sino sobre todo también a su estabilidad térmica y química a lo largo de prolongados períodos de tiempo.

Los catalizadores destinados al empleo según la medida técnica secundaria (en lo sucesivo llamado "catalizador secundario") en instalaciones para la preparación de ácido nítrico deben tener antes de todo una alta estabilidad térmica, con el fin de poder trabajar de manera permanente en el caso de las necesarias altas temperaturas, situadas típicamente entre 800 y 1.000 °C. Esta estabilidad térmica no la tienen ni los sencillos catalizadores de metales nobles, que a estas temperaturas son desactivados o desprenden vapores, ni tampoco las estructuras de zeolita o hidrotalcita, cuyas estructuras de armazón son destruidas a estas temperaturas. Como posibles alternativas se aconsejan por lo tanto unos catalizadores cerámicos estables a altas temperaturas.

Con frecuencia, los catalizadores secundarios contienen un material de soporte cerámico resistente a altas temperaturas, que puede tener por sí mismo propiedades catalíticas, pero no las debe tener imperativamente, así como uno o varios componentes activos. El componente activo catalíticamente puede estar en tal caso distribuido homogéneamente en la matriz cerámica o puede presentarse en forma de una capa aplicada superficialmente. De esto resulta como otro requisito adicional, establecido para un catalizador secundario, de que tampoco a las altas temperaturas empleadas tenga lugar ninguna reacción química entre el soporte cerámico y los componentes activos, lo cual conduciría inevitablemente a una desactivación.

A partir de la bibliografía es conocido que sobre todo los óxidos de metales de transición y en particular el óxido de cobalto Co_3O_4 son unos muy buenos catalizadores, es decir componentes activos, para la descomposición de N_2O . También se describieron e investigaron detalladamente en muchos casos unos óxidos mixtos que contienen metales de transición con una estructura de perovskita, con una estructura similar a la de la perovskita o con una estructura de espinela (N. Gunasekaran y colaboradores, Catal. Lett. (1995), 34 (3,4), páginas 373-382).

La desventaja del precio comparativamente alto de estos catalizadores se afronta de acuerdo con el estado de la técnica por el recurso de que los componentes activos de alto precio, o bien son dispersados en una matriz cerámica barata o sino son aplicados superficialmente sobre uno de tales materiales de soporte cerámicos. En los casos predominantes, las investigaciones sobre estos catalizadores se restringen sin embargo a unas temperaturas de trabajo situadas en el intervalo de 300 a 600 °C. En el caso de unas temperaturas elevadas, tal como aparecen p.ej. en el caso del empleo como un catalizador secundario en instalaciones para la preparación de ácido nítrico, se establecen nuevos problemas, sobre todo la deficiente estabilidad frente a la sinterización y la tendencia a reacciones químicas entre el material de soporte y los componentes activos, como consecuencia de las cuales el catalizador puede perder su actividad (desactivarse).

En el caso especial del catalizador secundario (para la descomposición de N_2O en presencia de NO_x , que es el producto diana del proceso) se establece como otro requisito esencial para el catalizador, la selectividad para la descomposición de N_2O frente a la descomposición de los NO_x .

Otro requisito adicional, establecido para la carga a granel de catalizadores secundarios, es un peso comparativamente pequeño de la carga a granel, puesto que en la instalación está a disposición solo un espacio limitado y puesto que las partes de la instalación pueden ser cargadas sólo limitadamente por el peso de los catalizadores. Unos pequeños pesos de los catalizadores se pueden conseguir en principio mediante el empleo de unos catalizadores con una alta actividad y/o una pequeña densidad aparente (= a granel).

La misión en el caso del desarrollo de un catalizador secundario es por lo tanto la búsqueda de un sistema de materiales y de un procedimiento de preparación con los cuales que se puedan cumplir los mencionados desafíos. La utilización de Co_3O_4 y de unos óxidos mixtos que contienen Co (p.ej. una perovskita con la composición general $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ con **A** = Sr, Ca, Ba, Cu, Ag; **B** = Fe, Mn, Cr, Cu; **x** = de 0 a 1 e **y** = de 0 a 0,95), que en relación con su actividad catalítica para la descomposición de N_2O ocupan una posición sobresaliente, en este caso es especialmente problemática, puesto que la reacción química irreversible del Co_3O_4 con muchos materiales de soporte, tal como p.ej. con Al_2O_3 , que se inicia a unas temperaturas a partir de aproximadamente 900 °C, conduce a una pérdida de actividad catalítica.

En el documento WO-A-00/13.789 se describe un catalizador secundario con compuestos de metales alcalino-térreos (de manera preferida MgO) como material de soporte. Éste tiene la ventaja de que el MgO propiamente dicho posee una cierta actividad catalítica para la descomposición de N_2O y con ello se puede reducir la proporción del componente activo de alto precio. Como desventaja se comprueba una selectividad que no es del 100 %, y que en parte se descomponen también los NO_x . Por lo demás, unos ensayos a largo plazo con este sistema de materiales en condiciones reales muestran que también en este caso los iones de Co emigran desde la fase activa de Co_3O_4 hasta el retículo de MgO y resulta un compuesto en forma de cuerpo sólido $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, lo cual va acompañado con una desactivación de catalizador.

Un similar sistema de materiales con óxido de cobalto como componente activo y óxido de magnesio como material de soporte se describe en el documento de patente de los EE.UU. US-A-5.705.136. También en este caso se reconoce sin embargo la problemática de la deficiente estabilidad frente a la sinterización en la región de altas temperaturas, por lo cual los catalizadores descritos en este documento son apropiados para el empleo a unas temperaturas comprendidas entre 400 y 800 °C, pero no para el empleo a altas temperaturas en instalaciones para la preparación de ácido nítrico.

Se conocen también reacciones irreversibles de cuerpos sólidos también entre óxidos de metales de transición y el ZrO_2 , por lo cual también se descarta el óxido de zirconio (mencionado en el documento de solicitud de patente japonesa JP-A-48/089.185 como material de soporte) en la región de altas temperaturas.

El documento WO-A-02/02.230 reivindica un catalizador que se compone de $\text{Co}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (**M** = Fe y **x** = de 0 a 2) como componente activo sobre un soporte de CeO_2 . Realmente aquí, en el caso de una temperatura empleada de 900 °C, no tiene lugar ninguna reacción entre los componentes activos y el material de soporte y también es mejorada la selectividad de la reacción catalítica mediante el CeO_2 . No obstante, para el empleo práctico de un catalizador con soporte macizo a base de CeO_2 plantean problemas el precio, la disponibilidad y el enorme peso.

Para la eliminación de N_2O a partir del gas de cola de las instalaciones de preparación de ácido nítrico está a disposición, a causa de las más bajas temperaturas de los gases de escape y por consiguiente de trabajo, una mayor gama de posibles materiales para los catalizadores. Por lo demás ya no se establece la petición de la selectividad frente a otros óxidos de nitrógeno. A cambio, se establece sin embargo como nueva problemática la influencia desactivadora de los NO_x sobre la descomposición del N_2O .

F. Kapteijn y colaboradores describen en Greenhouse Gas Control Technologies [Tecnologías para el control de los gases de invernadero], Elsevier Science Ltd. 1999, páginas 343-348, unas estructuras de hidrotalcita dopadas con cobalto y rodio como catalizadores activos para el N_2O a bajas temperaturas de trabajo. Otra publicación muy detallada del grupo en torno a F. Kapteijn se puede encontrar en Applied Catalysis B: Environmental [Catálisis aplicada B: medio ambiente] 23 (1999), páginas 59-72. La desventaja de las hidrotalcitas es reconocida explícitamente p.ej. en el documento de solicitud de patente europea EP-A-1.262.224: Unos componentes gaseosos tales como p.ej. oxígeno, agua o los NO_x perjudican al grado de conversión del N_2O del catalizador. Un empleo de gases de escape industriales reales se descarta con ello casi por completo.

Correspondía una atención especial hasta ahora también a las zeolitas. En estos tectosilicatos microporosos se pueden incorporar, mediante un intercambio de cationes o una mezcladura mecánica, unas especies químicas activas tales como p.ej. Fe, Cu o Co, lo cual proporciona en la combinación de componentes activos y estructura porosa unos catalizadores muy activos para la descomposición de N_2O . Así p.ej. en el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A-2003/0143142 se describe una zeolita que contiene Fe, empleada como catalizador terciario, que no muestra ninguna desactivación causada por los NO_x , sino que incluso se fomenta la descomposición del N_2O por la presencia de pequeñas cantidades de NO_x . Una desventaja de las zeolitas es su sensibilidad frente al vapor de agua contenido en el gas de escape, así como su limitada estabilidad térmica, a partir

de la cual tomando en consideración la temperatura mínima necesaria para la descomposición del N_2O , se establece una limitada ventana de temperaturas, en la que se pueden emplear estos catalizadores de zeolitas.

Los catalizadores de metales nobles soportados son asimismo apropiados como catalizador terciario, pero no obstante tienen un precio varias veces mayor que los catalizadores cerámicos exentos de metales nobles.

- 5 En el documento de solicitud de patente alemana DE-A-100 06 103 se describe un catalizador terciario, que es producido mediante mezcla mecánica de MgO y un óxido de cobalto (de manera preferida Co_3O_4) o de compuestos precursores de estos óxidos mediante un prensado en seco y un subsiguiente atemperamiento. En el caso de unas temperaturas empleadas situadas en el intervalo de 350 a 550 °C no aparece el problema de la reacción de cuerpos sólidos entre ambos óxidos. No obstante, estos catalizadores se manifiestan como susceptibles frente a los NO_x en el gas de escape. La desactivación que se inicia en este caso en lo que se refiere a la descomposición de N_2O es ciertamente reversible, pero se puede llevar a cabo solamente con dificultades en condiciones técnicas de empleo.

- 15 A partir de Applied Catalysis B: Environmental, Elsevier, tomo 64, nº 3-4; páginas 234-242 (2006) se conocen unas investigaciones acerca de la descomposición catalítica del gas hilarante en nitrógeno y oxígeno. El catalizador descrito en este documento es producido mediante impregnación de un soporte monolítico, que había sido provisto de un "revestimiento por inmersión" (del inglés washcoat) a base de gamma-óxido de aluminio y óxido de cerio y que a continuación había sido impregnado con un componente activo de metal de transición, por ejemplo con una sal de cobalto. Al calentar este catalizador, una parte del componente activo de metal de transición se almacena en la capa de óxido de aluminio.

- 20 En Applied Catalysis A: General, Elsevier, tomo 301 nº 2, páginas 145-151 (2006) se describe el empleo de catalizadores soportados sobre óxido de aluminio para la oxidación de CO o de hidrocarburos.

El documento de solicitud de patente francesa FR 2 860 734 A describe el empleo de catalizadores soportados para la incineración de un hollín, en particular de hollines en los gases de escape de vehículos automóviles.

- 25 El documento EP-A-1.147.813 describe un cuerpo moldeado de catalizador cerámico para la descomposición selectiva de N_2O . En tal caso pasan a emplearse unos soportes con una alta proporción de MgO .

- 30 Una misión del presente invento es la puesta a disposición de unos catalizadores, que superen la parte predominante de las desventajas y de los problemas que arriba se han expuesto. Los catalizadores conformes al invento deberían ser producidos, además de esto, por un procedimiento de producción extremadamente flexible, lo cual le haga empleable universalmente en instalaciones industriales con problemática causada por el N_2O (tanto en la región de altas temperaturas como también en la región de bajas temperaturas). La utilización de un material de soporte barato debería estructurar atractivamente a los catalizadores también desde puntos de vista económicos.

- 35 El presente invento se refiere a unos catalizadores para la descomposición de N_2O en nitrógeno y oxígeno en la fase gaseosa con un soporte poroso a base de un material inorgánico policristalino o vítreo que se compone de óxido de magnesio o de un óxido mixto cerámico que se compone en por lo menos 50 % en masa de óxido de magnesio, con una capa funcional de óxido de cerio aplicada sobre ella, que se compone de óxido de cerio o de óxidos mixtos, en los cuales hasta 50 % en moles de los iones de cerio han sido reemplazados por otros iones de metales, y con una capa aplicada sobre ella a base de un material oxídico que contiene cobalto.

Los catalizadores conformes al invento contienen por consiguiente un soporte así como varias capas funcionales especiales aplicadas sobre éste.

- 40 En este contexto se trata principalmente de unos soportes constituidos a base de óxidos inorgánicos, a base de óxidos mixtos inorgánicos o a base de mezclas de óxidos inorgánicos.

Estos soportes se pueden haber producido mediante procedimientos de sinterización y por consiguiente son porosos y policristalinos (se denominan seguidamente también "cerámicos" o "de material cerámico").

Se prefieren los soportes cerámicos

- 45 El material de soporte empleado es óxido de magnesio MgO . En este caso se trata de óxido de magnesio puro o de unos óxidos mixtos que se componen en por lo menos 50 % en masa, de manera preferida en por lo menos 80 % en masa, de óxido de magnesio. Como una impureza natural o como una adición deliberada para el mejoramiento de las propiedades mecánicas, el óxido mixto cerámico empleado de manera preferida puede contener junto a MgO hasta 50 % en masa, de manera preferida hasta 20 % en masa, de otros óxidos inorgánicos, en particular SiO_2 , Al_2O_3 , CaO y/o Fe_2O_3 .

ES 2 409 214 T3

- El óxido de magnesio es especialmente preferido como material de soporte barato, fácilmente disponible; éste posee por lo menos en la región de altas temperaturas también una cierta actividad catalítica para la descomposición del gas hilarante. Por motivos de costos y por motivos del peso del catalizador. el óxido de cerio no debería estar presente en el soporte o debería estar presente solamente en pequeñas proporciones, por ejemplo hasta de 10 % en peso, referidas al peso del soporte.
- 5
- El material de soporte o respectivamente el catalizador producido a partir de éste se presenta como un cuerpo moldeado con un tamaño y una geometría arbitrario/a, de modo preferido en unas geometrías que tienen una gran relación del área de superficie al volumen y en el caso de la circulación a su través se genera una pérdida de presión lo más pequeña que sea posible.
- 10
- Se prefieren unos cuerpos moldeados de los materiales de soporte y de los catalizadores, en cuyos casos la relación del área de superficie al volumen es de $0,5$ a 10 mm^{-1} , en particular de 1 a 5 mm^{-1} .
- Son típicas todas las geometrías conocidas en la catálisis, tales como p.ej. las de cilindros, cilindros huecos, cilindros con múltiples agujeros, anillos, fragmentos de granulados, trilóbulos o estructuras alveolares.
- 15
- Los cuerpos moldeados a base de un material de soporte se pueden producir mediante unos procedimientos de conformación conocidos en la elaboración en condiciones cerámicas, tal como p.ej. un prensado en seco, una granulación o una extrusión.
- 20
- Se emplea o bien un material de soporte ya acabado de atemperar, por lo tanto óxido de magnesio o una mezcla de óxido de magnesio con otros óxidos de metales o de manera preferida un compuesto precursor de este óxido o de estos óxidos. En el caso de una sal de magnesio, se puede utilizar p.ej. carbonato de magnesio, que es transformado en la forma oxídica tan solo durante el subsiguiente tratamiento térmico. Especialmente, en el caso del tratamiento en condiciones plásticas para la extrusión, es ventajosa la utilización de MgCO_3 , puesto que éste, al contrario que el MgO , no tiende a la hidratación.
- Para la conformación se le pueden añadir al material sólido agua así como unos aditivos orgánicos y/o inorgánicos, en el caso de una elaboración en seco en parte también pequeñas cantidades de grafito.
- 25
- La conformación y eventualmente la desecación subsiguiente siguen al tratamiento térmico.
- 30
- El tratamiento térmico de los cuerpos en bruto para la formación de soportes porosos que contienen MgO tiene lugar a unas temperaturas tales que en ellas el soporte poroso forma mediando sinterización el componente inorgánico del cuerpo en bruto. Unas típicas temperaturas de sinterización están situadas por encima de $900 \text{ }^\circ\text{C}$; sin embargo, son posibles también unas temperaturas de sinterización más bajas. En el caso del empleo de unas sales de magnesio, tales como carbonato de magnesio, se garantiza por encima de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ una transformación completa en óxido de magnesio.
- 35
- Se prefieren unas temperaturas de sinterización situadas en el intervalo comprendido entre 1.000 y $1.300 \text{ }^\circ\text{C}$. Con una temperatura creciente de sinterización, por un lado disminuye en tal caso la tendencia a la hidratación del material de soporte inorgánico, en particular del MgO , y sube la resistencia mecánica de los cuerpos moldeados. Por otro lado, disminuye la porosidad abierta y por consiguiente la superficie interna del soporte poroso.
- 40
- La porosidad del soporte es decisiva para la eficacia y la actividad del catalizador. La porosidad es importante para un transporte de materiales sin impedimento, es decir para el transporte de aportación y evacuación de eductos (productos de partida) y de productos o respectivamente de la superficie activa, que por su parte es decisiva en el caso de unas altas temperaturas de funcionamiento, es decir que es un criterio determinante de la velocidad para la descomposición de N_2O . Con la elección del material de soporte se puede ejercer por consiguiente una influencia decisiva sobre la actividad y la selectividad del catalizador acabado. La producción por separado de un soporte y de una capa funcional de óxido de cerio permite el ajuste óptimo de las propiedades deseadas, tales como la porosidad, la morfología y la textura. Éste no es posible sin una separación del material de soporte y de la capa funcional de óxido de cerio.
- 45
- La porosidad abierta del soporte poroso está situada típicamente entre 20 y 60% , de manera preferida entre 40 y 50% , referida al volumen total del soporte cerámico. Por el concepto de "porosidad abierta" el experto en la materia entiende la proporción de los poros en el cuerpo moldeado que está en comunicación con por lo menos una de las superficies del cuerpo moldeado.
- 50
- El soporte poroso posee de manera preferida un volumen total de poros abiertos que está comprendido entre 100 y $600 \text{ mm}^3/\text{g}$ y de manera especialmente preferida entre 200 y $350 \text{ mm}^3/\text{g}$.

El tamaño medio de poros del soporte poroso es típicamente de 30 a 300 nm (determinado mediante una porosimetría de mercurio). De manera preferida, la distribución de los diámetros de poros es bimodal, estando situados los diámetros más pequeños de los poros de manera preferida en el intervalo de 20 a 50 nm y estando situados los diámetros más grandes de los poros de manera preferida en el intervalo de 200 a 400 nm.

- 5 La superficie específica del soporte poroso está situada de manera preferida entre 1 y 200 m²/g y de manera especialmente preferida entre 10 y 50 m²/g (medida según BET).

La temperatura de sinterización escogida en un caso individual al realizar la producción del soporte poroso se efectúa según sean la temperatura planeada de empleo y otros requisitos establecidos para el catalizador en el caso especial.

- 10 El catalizador conforme al invento está caracterizado por lo demás por el hecho de que el soporte cerámico está revestido superficialmente en primer lugar con por lo menos una capa funcional a base de óxido de cerio y luego con por lo menos otra capa funcional que contiene cobalto oxídico.

- 15 La estructuración en por lo menos tres capas, de soporte poroso – capa funcional de óxido de cerio – capa funcional que contiene cobalto oxídico, es en este caso una premisa necesaria, con el fin de garantizar las deseadas propiedades del catalizador. La estructura de múltiples capas de los catalizadores conformes al invento se puede comprobar por ejemplo con un microscopio electrónico.

- 20 La capa intermedia a base de un óxido de cerio cumple al mismo tiempo varias misiones. En primer lugar, ella impide, en el caso del empleo en la región de altas temperaturas como “barrera contra la difusión”, una reacción de cuerpos sólidos entre el soporte poroso, en particular el soporte que contiene MgO, y el componente activo que contiene Co, que conduciría a la desactivación del catalizador.

- 25 Además de esto, el óxido de cerio propiamente dicho posee una actividad catalítica propia si bien también pequeña para la descomposición de N₂O y posee por lo demás la propiedad de mejorar la selectividad de la descomposición de N₂O frente a la descomposición de los NO_x en la región de altas temperaturas. En la región de bajas temperaturas (en el caso del empleo como catalizador terciario), la capa de óxido de cerio disminuye la susceptibilidad del catalizador frente a los NO_x en el gas de escape.

- 30 En el caso de la capa funcional de óxido de cerio puede tratarse de un óxido de cerio puro, en particular de CeO₂, o se puede tratar de óxidos mixtos con óxido de cerio como componente principal. En unos típicos óxidos mixtos hasta 50 % en moles, de manera preferida hasta 20 % en moles de los iones de cerio han sido reemplazados por otros iones de metales, por ejemplo, por iones de elementos del segundo grupo principal del sistema periódico y/o de los lantánidos, en particular de los elementos Sr, Ca, Y, Sc, Sm, La y/o Gd.

La capa funcional de óxido de cerio puede ser aplicada de manera preferida por medio de una impregnación.

Para esto los soportes porosos sinterizados pueden ser sumergidos e impregnados en una solución acuosa de una sal de Ce o de una mezcla de una sal de cerio y de sales de otros metales, de manera especialmente preferida en una solución de nitrato de Ce.

- 35 Una capacidad de absorción mejorada del soporte mediando aprovechamiento de su porosidad se puede conseguir mediante aplicación de un vacío.

La concentración y el volumen de las soluciones de impregnación se pueden escoger arbitrariamente dependiendo de cuánta cantidad de material debe de ser aplicada para la capa funcional de óxido de cerio.

- 40 El tiempo de actuación puede ser en este caso de manera preferida de 15 a 30 minutos. Son asimismo posibles unos períodos de tiempo de actuación más largos y más cortos.

Después de la impregnación, los soportes cerámicos, ahora revestidos o infiltrados con los materiales destinados a la constitución de la capa funcional de óxido de cerio, o bien son solamente secados o sino son sinterizados.

- 45 Esta impregnación con materiales destinados a la constitución de la capa funcional de óxido de cerio se puede repetir múltiples veces, en el caso de que sea necesario. Los soportes ya revestidos con materiales destinados a la constitución de una capa funcional de óxido de cerio se pueden someter varias veces, por ejemplo, de una a tres veces más, al mismo proceso. Con ello se aumenta el posterior espesor de capa de la capa funcional de óxido de cerio.

Los efectos positivos del óxido de cerio sobre la reacción catalítica se refuerzan, pero no obstante aumentan el gasto de producción y el precio del catalizador. A pesar de todo, se establece de esta manera la posibilidad de producir un catalizador para N_2O que sea estable frente a la sinterización, más ligero y más barato en varios órdenes de magnitud que en el caso de la utilización de un soporte de óxido de cerio compacto.

- 5 Después de la producción de la capa funcional de óxido de cerio, el soporte cerámico revestido es revestido adicionalmente con una fase activa catalíticamente que contiene un óxido de cobalto.

En este caso se puede tratar de unos arbitrarios materiales activos que contienen cobalto oxidado.

- 10 De manera preferida, el compuesto oxidado de cobalto o, en el caso de la presencia de varios compuestos oxidados de cobalto, por lo menos uno de éstos posee una estructura de perovskita o espinela. Ejemplos de compuestos de cobalto utilizables conforme al invento son Co_3O_4 u óxidos mixtos de cobalto tales como $LaCoO_3$. También es posible conforme al invento la utilización de unos compuestos correspondientemente dopados, tales como p.ej. $Cu_xCo_{3-x}O_4$ o $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, significando x un número real comprendido entre 0,01 y 0,5.

- 15 En otra forma preferida de realización, por lo menos una parte del cobalto está presente en el estado químicamente trivalente. En esta forma de realización, el catalizador conforme al invento contiene unos compuestos oxidados de cobalto, en los cuales por lo menos 30 %, de manera preferida más de 50 % de los átomos de Co se presentan en el estado químicamente trivalente. El estado de oxidación del cobalto puede ser reconocido con ayuda de la espectroscopia de fotoelectrones (XPS).

- 20 Los componentes esenciales del catalizador, es decir los materiales de soporte porosos, los compuestos de óxido de cerio, así como los compuestos que contienen cobalto oxidado deberían tener una superficie específica lo más alta que sea posible, con el fin de alcanzar una actividad del catalizador lo más alta que sea posible. La superficie específica del catalizador acabado varía en la región de la superficie específica del soporte poroso. De manera preferida, la superficie específica del catalizador acabado está situada en el intervalo de 5 hasta $150\text{ m}^2/\text{g}$.

También el revestimiento con unas capas que contienen cobalto oxidado se efectúa de manera preferida por medio de una impregnación.

- 25 Para esto, unos soportes porosos impregnados con sales de cerio y por lo menos secados, pero de manera preferida calcinados, se puede sumergir e impregnar en una solución acuosa de una sal de Co, de manera preferida nitrato de Co o acetato de Co, o en una solución mezclada, que contiene los cationes del óxido mixto deseado en una relación estequiométrica.

Una capacidad de absorción mejorada se puede conseguir también en este caso por aplicación de un vacío.

- 30 La concentración y el volumen de la solución de impregnación para el componente activo se pueden escoger arbitrariamente, dependiendo de cuánta cantidad de componentes activos debe de aplicarse.

El tiempo de actuación puede ser en este caso de manera preferida de 15 a 30 minutos. Son asimismo posibles unos tiempos de actuación más largos o más cortos.

- 35 Esta impregnación con una solución de impregnación para los componentes activos se puede repetir múltiples veces, caso de que sea necesario.

Unos soportes ya revestidos con cobalto pueden ser sometidos múltiples veces, de manera preferida de una a tres veces más, al mismo proceso. Con esto aumenta el posterior espesor de capa de la capa activa que contiene óxido de cobalto.

- 40 Las capas aplicadas a base de sales de Ce o respectivamente de mezclas de sales de Ce y de sales de Co o respectivamente de mezclas de sales de Co se pueden secar en horno después de cada impregnación.

Es suficiente, sin embargo, también una desecación a unas temperaturas comparativamente bajas, por ejemplo a unas temperaturas situadas en torno a $200\text{ }^\circ\text{C}$, con el fin de fijar a la capa aplicada.

Después de la terminación de la última impregnación, se puede efectuar el definitivo secado en horno de las capas aplicadas.

- 45 La temperatura se establece en este caso principalmente a partir del sector de empleo pretendido del catalizador.

En el caso de un catalizador secundario, la temperatura de secado en horno puede estar situada por encima de la posterior temperatura de trabajo, es decir por regla general por encima de 900 °C.

Por el contrario, las capas de un catalizador terciario se pueden secar en horno a unas temperaturas manifiestamente más bajas, por ejemplo a 600 °C.

5 El catalizador conforme al invento se distingue por una densidad aparente comparativamente baja. Ésta es típicamente hasta de 2 g/cm³, de manera preferida de 0,5 a 2 g/cm³, de manera especialmente preferida de 0,75 a 1,5 g/cm³. El peso aparente es determinado por introducción y relleno del catalizador dentro de un cilindro de volumen conocido y por determinación de la masa introducida y rellenada.

10 La proporción del soporte poroso, referida a la cantidad total del catalizador, es de manera preferida por lo menos de 85 % en peso, de manera especialmente preferida de 90 a 95 % en peso.

La proporción de la capa funcional de óxido de cerio, referida a la masa total del catalizador, es de manera preferida de 2 a 14 % en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 10 % en peso.

La proporción de la capa funcional que tiene cobalto oxídico, referida a la masa total del catalizador, es de manera preferida de 0,1 a 5 % en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 5 % en peso.

15 El invento se refiere además de esto a un procedimiento para la producción del catalizador más arriba descrito con las siguientes medidas técnicas:

- i) la producción de un soporte poroso a base de materiales inorgánicos policristalinos o vítreos, que se componen de óxido de magnesio o de un óxido mixto cerámico que se compone en por lo menos 50 % en masa de óxido de magnesio, por sinterización de un cuerpo en bruto de una manera en sí conocida,
- 20 ii) la impregnación en una sola vez o múltiples veces del soporte poroso obtenido en la etapa i) con una solución, que contiene una sal de cerio disuelta,
- iii) la desecación y/o la calcinación del soporte impregnado obtenido en la etapa ii) para la producción de una capa funcional de óxido de cerio o de una precursora de la capa funcional de óxido de cerio,
- iv) la impregnación en una sola vez o múltiples veces del soporte revestido obtenido en la etapa iii) con una solución que contiene una sal de cobalto disuelta, y
- 25 v) la desecación y/o la calcinación del soporte impregnado obtenido en la etapa iv) para la producción de una capa funcional que contiene cobalto oxídico o de una precursora de una capa funcional que contiene cobalto oxídico.

30 La composición del catalizador conforme al invento y la amplitud de variación del procedimiento de producción conforme al invento permiten un empleo flexible de este sistema de materiales como catalizador destinado a la descomposición de N₂O en instalaciones o unos procedimientos, en los o las cuales se forma N₂O. En este caso se puede tratar de unas instalaciones para la producción a escala industrial, de instalaciones de incineración de basuras, de instalaciones de clarificación y depuración, de turbinas de gas o de vehículos automóviles. En el caso de las instalaciones para la producción a escala industrial se puede tratar en particular de unas instalaciones para la preparación de ácido nítrico o de caprolactama, en cuyos casos el catalizador conforme al invento se puede emplear tanto en calidad de catalizador secundario en la región de altas temperaturas como también en calidad de catalizador terciario en la región de bajas temperaturas; o se puede tratar de unas instalaciones para la producción de ácidos carboxílicos multivalentes, en particular de ácidos carboxílicos multivalentes, de manera muy especialmente preferida de ácido adípico, en cuyos casos un compuesto precursor de este ácido es oxidado con ácido nítrico.

45 La actividad catalítica para la descomposición de N₂O y por consiguiente la temperatura de trabajo del catalizador, necesaria o respectivamente establecida previamente por el proceso, se pueden ajustar mediante el tratamiento térmico previo del material de soporte, con lo cual resulta una determinada porosidad (= superficie interna), mediante su geometría (superficie externa) así como mediante variación del espesor de la capa funcional de óxido de cerio y/o de la capa funcional de óxido de cobalto o mediante variación de la temperatura de secado en horno de estas capas.

Una de las premisas más importantes para la estabilidad a largo plazo del catalizador conforme al invento consiste en que las dos capas funcionales a base de óxido de cerio y óxido de cobalto han de ser aplicadas de manera consecutiva y no simultánea (p.ej. por impregnación con una solución mixta de Ce y Co).

50 En el caso de una de tales impregnaciones simultáneas, tal como se describe en el documento JP-A-48/089.185 para catalizadores constituidos sobre la base de ZrO₂, el óxido de cerio no podría actuar como barrera contra la difusión y a unas temperaturas más altas se incorporarían iones de cobalto en el material de soporte cerámico, p.ej. en el retículo de MgO, lo cual conduciría a una desactivación del catalizador. Antes de la aplicación de la capa que contiene óxido de cobalto, la capa funcional de óxido de cerio debe de ser fijada sobre el soporte cerámico mediante una desecación, por ejemplo a aproximadamente 200 °C, mediante secado en horno, por ejemplo a 500 – 1.000 °C.

Los catalizadores conformes al invento se pueden emplear en todos los procesos, en los cuales sea necesaria la descomposición del gas hilarante.

5 De manera preferida, los catalizadores conformes al invento se emplean en instalaciones industriales en las cuales se forma gas hilarante, en instalaciones de incineración de basuras, instalaciones de clarificación y depuración, turbinas de gas o vehículos automóviles. De manera especialmente preferida, en instalaciones para la preparación de caprolactama y en particular en instalaciones para la preparación de ácido nítrico. De manera muy especialmente preferida, los catalizadores conformes al invento se emplean como catalizadores secundarios o como catalizadores terciarios en instalaciones para la preparación de ácido nítrico o en instalaciones para la preparación de caprolactama.

10 En el caso del empleo como catalizador terciario en instalaciones para la preparación de ácido nítrico o en instalaciones para la preparación de caprolactama, los catalizadores conformes al invento pasan a emplearse típicamente en el intervalo de temperaturas de 300 a 700 °C, de manera preferida de 400 a 700 °C, en particular de 450 a 650 °C. La colocación del catalizador terciario se efectúa de manera preferida entre la torre de absorción y la turbina de gas residual, de manera especialmente preferida directamente delante de la turbina de gas residual.

15 En otra forma preferida de realización como catalizador terciario, el catalizador conforme al invento es empleado después de una etapa conectada delante para la disminución del contenido de NO_x; en tal caso las concentraciones de entrada de NO_x en la etapa conectada detrás son menores que 200 ppm (partes por millón), de manera preferida menores que 100 ppm y de manera muy especialmente preferida menores que 50 ppm. El empleo del catalizador conforme al invento como catalizador terciario se efectúa de manera preferida a unas presiones de 3 a 15 bares (absolutos), de manera especialmente preferida a unas presiones de 4 a 12 bares (absolutos). El empleo del catalizador conforme al invento como catalizador terciario se efectúa de manera preferida con unas velocidades espaciales de 2.000 a 200.000 h⁻¹, de manera especialmente preferida a unas velocidades espaciales de 5.000 a 100.000 h⁻¹, y de manera muy especialmente preferida a unas velocidades espaciales de 10.000 a 50.000 h⁻¹. El catalizador es empleado como catalizador terciario de manera preferida en una forma alveolar o es empleado de tal manera que éste pueda ser recorrido lateralmente por una corriente, por ejemplo en el caso de cestos radiales.

20

25

En el caso del empleo como catalizador secundario en instalaciones para la preparación de ácido nítrico o en instalaciones para la preparación de caprolactama, los catalizadores conformes al invento pasan a emplearse típicamente en el intervalo de temperaturas de 800 a 1.000 °C, de manera preferida de 850 a 950 °C. La colocación del catalizador secundario se efectúa en tal caso corriente abajo con respecto del catalizador para la combustión de amoníaco y delante de la torre de absorción, de manera especialmente preferida entre el catalizador destinado a la combustión de amoníaco y el primer intercambiador de calor. El empleo del catalizador conforme al invento como catalizador secundario se efectúa de manera preferida a unas velocidades espaciales de 10.000 a 300.000 h⁻¹, de manera especialmente preferida a unas velocidades espaciales de 20.000 a 200.000 h⁻¹, y de manera muy especialmente preferida a unas velocidades espaciales de 30.000 a 100.000 h⁻¹. El catalizador conforme al invento es empleado como catalizador secundario, asimismo de un modo especialmente preferido, de tal manera que éste genere una pérdida de presión lo más pequeña que sea posible, por ejemplo en forma de una carga a granel de cilindros huecos o en forma alveolar.

30

35

Las utilizaciones descritas precedentemente son asimismo un objeto del presente invento.

Los siguientes Ejemplos describen el invento, sin limitar a éste.

40 **Producción del catalizador**

Ejemplo 1: Catalizador 1

Una mezcla de magnesita (MgCO₃) y pseudo boehmita (AlO(OH)) fue plastificada, extrudida como un cordón macizo. El cordón obtenido fue descompuesto en cilindros macizos con una longitud de 6 mm y un diámetro de 4 mm y estos cuerpos en bruto fueron sinterizados durante dos horas a 1.200 °C. Resultaron unos soportes cerámicos con la composición de 0,95 moles de MgO y 0,05 moles de Al₂O₃. El volumen de poros determinado por porosimetría de mercurio fue de 350 mm³/g. El contenido de poros abiertos, determinado por medio de una porosimetría de mercurio, fue de 58 %.

45

400 g de este soporte cerámico se mezclaron con 400 ml de una solución acuosa 0,5 molar de nitrato de cerio y se trataron durante 30 minutos por aplicación de un vacío. A continuación se secó durante dos horas a 120 °C y se recoció durante dos horas a 900 °C. Resultaron unos soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio.

50

400 g de este soporte cerámico impregnado con óxido de cerio se mezclaron con 400 ml de una solución acuosa 0,5 molar de acetato de cobalto y se trataron durante 30 minutos por aplicación de un vacío. A continuación, la solución restante fue separada, los cuerpos moldeados impregnados fueron secados durante dos horas a 120 °C y recocidos

durante dos horas a 900 °C. Resultaron unos soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio y con óxido de cobalto, cuya porosidad fue caracterizada mediante una porosimetría de mercurio de la siguiente manera:

Volumen de poros: 340 mm³/g
 Contenido de poros abiertos: 52 %

5 **Ejemplo 2: Catalizador II**

Una mezcla de magnesita (MgCO₃) y pseudo boehmita (AlO(OH)) fue plastificada, extrudida como un cordón macizo. El cordón obtenido fue despedazado en cilindros macizos con una longitud de 6 mm y un diámetro de 4 mm, y estos cuerpos en bruto fueron sinterizados durante dos horas a 1.200 °C. Resultaron unos soportes cerámicos con la composición de 0,80 moles de MgO y 0,20 moles de Al₂O₃. El volumen de poros determinado por medio de una porosimetría de mercurio fue de 290 mm³/g. El contenido de poros abiertos, determinado por medio de una porosimetría de mercurio, fue de 49 %. Además, se determinó una superficie específica según BET de 19,5 m²/g.

400 g de este soporte cerámico se mezclaron con 400 ml de una solución acuosa 0,5 molar de nitrato de cerio y se trataron durante 30 minutos por aplicación de un vacío. A continuación, se secó durante dos horas a 120 °C y se recoció durante dos horas a 900 °C. Resultaron unos soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio.

15 400 g de este soporte cerámico impregnado con óxido de cerio fueron mezclados con 400 ml de una solución acuosa 0,5 molar de acetato de cobalto y fueron tratados durante 30 minutos por aplicación de un vacío. A continuación, la solución restante fue separada, los cuerpos moldeados impregnados fueron secados durante dos horas a 120 °C y recocidos durante dos horas a 900 °C. Resultaron unos soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio y con óxido de cobalto, cuya porosidad fue determinada por medio de una porosimetría de mercurio de la siguiente manera:

Volumen de poros: 289 mm³/g
 Contenido de poros abiertos: 42 %

Además de esto, se determinó una superficie específica según BET de 19,6 g/m².

Ejemplo 3: Catalizador III

25 Se trabajó como en el caso de la producción del catalizador II, con la modificación de que los soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio fueron impregnados dos veces con la solución acuosa de acetato de cobalto. Para esto, los cuerpos moldeados secados, obtenidos después de la primera impregnación con acetato de cobalto, fueron mezclados de nuevo con 400 ml de la solución 0,5 molar de acetato de cobalto y tratados durante 30 minutos por aplicación de un vacío. A continuación se secó a 120 °C durante dos horas y se recoció a 900 °C durante dos horas.

30 Resultaron unos soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio y con óxido de cobalto, cuya porosidad fue caracterizada por medio de una porosimetría de mercurio de la siguiente manera:

Volumen de poros: 289 mm³/g
 Contenido de poros abiertos: 48 %.

Además de esto, se determinó una superficie específica según BET de 19,6 g/m².

35 **Ejemplo 4: Catalizador IV**

Se trabajó como en el caso de la producción del catalizador II, con la modificación de que 400 g de los soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio se mezclaron con 400 ml de una solución acuosa 0,25 molar de acetato de cobalto y se trataron durante 300 minutos por aplicación de un vacío. A continuación, la solución restante fue separada, los cuerpos moldeados fueron secados durante dos horas a 120 °C y recocidos durante dos horas a 900 °C. Resultaron unos soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio y con óxido de cobalto.

Ejemplo 5: Catalizador V

Una mezcla de magnesita (MgCO₃) y pseudo boehmita (AlO(OH)) fue plastificada, extrudida como un cordón macizo. El cordón obtenido fue descompuesto en cilindros macizos con una longitud de 6 mm y un diámetro de 4 mm, y estos cuerpos en bruto fueron sinterizados durante dos horas a 1.200 °C. Resultaron unos soportes cerámicos con la composición de 0,8 moles de MgO y de 0,2 moles de Al₂O₃.

ES 2 409 214 T3

400 g de estos soportes cerámicos fueron mezclados con 400 ml de una solución acuosa 0,5 molar de nitrato de cerio y tratados durante 30 minutos por aplicación de un vacío. A continuación se secó a 120 °C durante 30 minutos.

- 5 Este tratamiento, a saber por impregnación con nitrato de cerio y por desecación a 120 °C, fue repetido todavía tres veces más. En el caso de la última etapa de impregnación se secó no obstante durante 1 hora a 120 °C. A continuación, el soporte impregnado fue recocido durante dos horas a 900 °C. Resultaron unos soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio.

400 g de este soporte cerámico impregnado con óxido de cerio fueron mezclados con 400 ml de una solución acuosa 0,5 molar de acetato de cobalto y tratados durante 30 minutos por aplicación de un vacío. A continuación, la solución restante fue separada, y los cuerpos moldeados impregnados fueron secados durante 30 minutos a 120 °C.

- 10 Este tratamiento, a saber por impregnación con acetato de cobalto y por desecación a 120 °C, fue repetido todavía tres veces más. En el caso de la última etapa de impregnación se secó no obstante durante 1 hora a 120 °C. A continuación, el soporte impregnado fue recocido durante dos horas a 900 °C. Resultaron unos soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio y con óxido de cobalto, cuya porosidad fue caracterizada por medio de una porosimetría de mercurio de la siguiente manera:

- 15 Volumen de poros: 204 mm³/g
Contenido de poros abiertos: 43 %

Además de esto, se determinó una superficie específica según BET de 14,2 g/m².

Ejemplo 6: Catalizador VI

- 20 Se produjo un material de soporte como en el caso del catalizador V. Los gránulos sinterizados fueron a continuación molidos para dar un polvo con unos tamaños de partículas menores o iguales que 250 µm.

400 g de este polvo de soporte cerámico fueron mezclados con 400 ml de una solución acuosa 0,5 molar de nitrato de cerio y tratados durante 30 minutos por aplicación de un vacío. A continuación, la solución restante se secó durante 2 horas a 120 °C. Resultó un polvo de soporte cerámico impregnado con óxido de cerio.

- 25 400 g de este polvo de soporte cerámico impregnado con óxido de cerio fueron mezclados con 400 ml de una solución acuosa 0,5 molar de acetato de cobalto y tratados durante 30 minutos por aplicación de un vacío. A continuación, la solución restante fue separada y el polvo impregnado fue secado durante 2 horas a 120 °C.

- 30 El polvo fue comprimido para formar tabletas y sinterizado durante 2 horas a 600 °C. Los cuerpos sinterizados obtenidos fueron desmenuzados para formar un granulado con unos diámetros comprendidos entre 2,0 y 2,5 mm. Resultaron unos soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio y óxido de cobalto, cuya porosidad fue caracterizada por medio de una porosimetría de mercurio de la siguiente manera:

Volumen de poros: 454 mm³/g
Contenido de poros abiertos: 57 %.

Además de esto, se determinó una superficie específica según BET de 40,3 g/m².

Ejemplo 7: Catalizador VII

- 35 Se trabajó como en el caso de la producción del catalizador VI, con la modificación de que el polvo de soporte cerámico impregnado con óxido de cerio fue impregnado con 400 ml de una solución acuosa 1,0 molar de nitrato de cobalto.

Resultaron unos soportes cerámicos impregnados con óxido de cerio y con óxido de cobalto, cuya porosidad fue caracterizada por medio de una porosimetría de mercurio de la siguiente manera:

- 40 Volumen de poros: 321 mm³/g
Contenido de poros abiertos: 42,5 %.

Además de esto, se determinó una superficie específica según BET de 31,1 g/m².

Ejemplos de uso

Ejemplos A1 hasta A7

5 La actividad de los catalizadores fue determinada en un reactor de cuarzo con circulación a su través con un control programable de la temperatura y con una analítica en línea (online). Para esto sobre un cuerpo alveolar de cordierita de malla estrecha se colocó una carga a granel en cada caso de 13,9 g del catalizador que se había de investigar y se condujo a través del reactor, con una velocidad espacial en cada caso de 10.000 h⁻¹, un gas de alimentación con las composiciones seguidamente descritas. En tal caso la temperatura se aumentó partiendo de un valor inicial de 50 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °K/minuto hasta llegar a una temperatura final de 900 °C. La medición de la temperatura se efectuó en la carga a granel de catalizador. A la salida del reactor se determinó por espectroscopía de IR (infrarrojos) el contenido de ciertos componentes seleccionados del gas.

10 En la siguiente Tabla se indican las temperaturas a las cuales se alcanzó un grado de conversión de 90 % o respectivamente de 100 % (de modo correspondiente a la sensibilidad del analizador por IR) del N₂O.

Ejemplo	Catalizador	Grado de conversión del N ₂ O de 90 % a una temperatura (en °C) de	Grado de conversión del N ₂ O de 100 % a una temperatura (en °C) de
A1 ¹⁾	I	660	740
A2 ¹⁾	II	760	>900
A3 ¹⁾	III	810	>950
A4 ¹⁾	IV	785	>900
A5 ²⁾	V	590	680
A6 ²⁾	VI	560	600
A7 ²⁾	VI	495	560

- 15 1) Composición de la alimentación:
- 84,66 % de N₂
 - 6,00 % de O₂
 - 0,20 % de N₂O
 - 9,0 % de NO
 - 0,14 % de H₂O
- 20 2) Composición de la alimentación:
- 96,8 % de N₂
 - 2,50 % de O₂
 - 0,20 % de N₂O
 - 0,50 % de H₂O

REIVINDICACIONES

1. Catalizador para la descomposición de N_2O en nitrógeno y oxígeno en la fase gaseosa con un soporte poroso a base de un material inorgánico policristalino o vítreo, que se compone de óxido de magnesio o de un óxido mixto cerámico que se compone en por lo menos 50 % en masa de óxido de magnesio, con una capa funcional de óxido de cerio aplicada sobre él, que se compone de óxido de cerio o de óxidos mixtos, en cuyos casos hasta 50 % en moles de los iones de cerio han sido reemplazados por otros iones de metales, y con una capa aplicada sobre ella a base de un material que contiene cobalto oxidico.
2. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el óxido mixto cerámico contiene como impureza natural o como adición deliberada junto a MgO , hasta 50 % en masa, de manera preferida hasta 20 % en masa, de otros óxidos inorgánicos, en particular de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO y/o Fe_2O_3 .
3. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 2, caracterizado por que la porosidad abierta del soporte poroso está situada entre 20 y 60 %, de manera preferida entre 40 y 50 %, referida al volumen total del soporte poroso.
4. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que el catalizador tiene una relación del área de superficie al volumen de $0,5$ a 10 mm^{-1} , en particular de 1 a 5 mm^{-1} .
5. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que la capa a base de un material que contiene cobalto oxidico se compone de óxido de cobalto o de óxidos mixtos que contienen cobalto, teniendo de manera preferida por lo menos un compuesto que contiene cobalto oxidico una estructura de perovskita o espinela, y conteniendo la capa de material que contiene cobalto oxidico unos compuestos de cobalto en cuyos casos por lo menos 30 % y de manera preferida más de 50 % de los átomos de Co se presentan en un estado químicamente trivalente.
6. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que su peso aparente es de $0,5$ a 2 g/cm^3 , de manera preferida de $0,75$ a $1,5\text{ g/cm}^3$.
7. Catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizado por que su proporción del soporte poroso es por lo menos de 85 % en peso, por que su proporción de la capa funcional de óxido de cerio es de 2 a 14 % y por que su proporción de la capa de material que contiene cobalto oxidico es de 0,1 a 5 % en peso, refiriéndose los datos al peso total del catalizador.
8. Procedimiento para la producción del catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, con las medidas técnicas de:
- la producción de un soporte poroso a base de materiales inorgánicos policristalinos o vítreos, que se componen de óxido de magnesio o de un óxido mixto cerámico que se compone en por lo menos 50 % en masa de óxido de magnesio, por sinterización de un cuerpo en bruto de una manera en sí conocida,
 - la impregnación en una sola vez o múltiples veces del soporte poroso obtenido en la etapa i) con una solución, que contiene una sal de cerio disuelta,
 - la desecación y/o la calcinación del soporte impregnado obtenido en la etapa ii) para la producción de una capa funcional de óxido de cerio o de una precursora de la capa funcional de óxido de cerio,
 - la impregnación en una sola vez o múltiples veces del soporte revestido obtenido en la etapa iii) con una solución que contiene una sal de cobalto disuelta, y
 - la desecación y/o la calcinación del soporte impregnado obtenido en la etapa iv) para la producción de una capa funcional que contiene cobalto oxidico o de una precursora de una capa funcional que contiene cobalto oxidico.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que en la etapa i) se emplea óxido de magnesio o una mezcla de óxido de magnesio con otros óxidos inorgánicos o de manera preferida un compuesto precursor de óxido de magnesio o de estos otros óxidos inorgánicos, empleándose de manera muy especialmente preferida carbonato de magnesio como compuesto precursor de óxido de magnesio.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 hasta 9, caracterizado por que la sinterización del cuerpo en bruto en la etapa i) se efectúa a unas temperaturas situadas en el intervalo entre 1.000 y $1.300\text{ }^\circ\text{C}$.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 hasta 10, caracterizado por que como sal de cerio se utiliza en la etapa ii) nitrato de Ce .
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 hasta 11, caracterizado por que como sal de cobalto se utiliza en la etapa iv) nitrato de Co o acetato de Co .

13. Utilización del catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, para la descomposición del gas hiliarante en gases, en particular en gases de escape o gases de proceso, de manera muy especialmente preferida en instalaciones para la producción industrial, en instalaciones de clarificación y depuración, en instalaciones de incineración de basuras, en turbinas de gas o en vehículos automóviles.
- 5 14. Utilización de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado por que en el caso de la instalación para la producción industrial se trata de una instalación para la preparación de caprolactama, de una instalación para la preparación de ácido nítrico o de una instalación para la preparación de ácido carboxílicos polivalentes por oxidación con ácido nítrico.
- 10 15. Utilización de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada por que los catalizadores se emplean como catalizadores secundarios en instalaciones para la preparación de ácido nítrico o en instalaciones para la preparación de caprolactama a unas temperaturas de 800 a 1.000 °C, de manera preferida de 850 a 950 °C.
- 15 16. Utilización de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada por que los catalizadores se emplean como catalizadores terciarios en instalaciones para la preparación de ácido nítrico o en instalaciones para la preparación de caprolactama a unas temperaturas de 300 a 700 °C, de manera preferida de 400 a 700 °C, en particular de 450 a 650 °C.