

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 214**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2011 PCT/EP2011/065393**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12034902**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2011 E 11752239 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2616165**

54 Título: **Catalizador para la descomposición de protóxido de nitrógeno**

30 Prioridad:

13.09.2010 IT MI20101659

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

03.05.2018

73 Titular/es:

**CLARIANT PRODOTTI (ITALIA) SPA (100.0%)
Via Vittor Pisani 20
20124 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CREMONA, ALBERTO;
ESTENFELDER, MARVIN y
VOGNA, EDOARDO**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 666 214 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 para la descomposición de protóxido de nitrógeno.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un catalizador para la descomposición catalítica de protóxido de nitrógeno (N_2O) en nitrógeno y oxígeno, y a su utilización para la eliminación del protóxido de mezclas gaseosas que lo contienen, en particular para la eliminación de las emisiones de instalaciones de ácido nítrico y ácido adípico.

10

Técnica anterior

El protóxido de nitrógeno es un gas invernadero perjudicial que es mucho más potente que el dióxido de carbono; además, en la estratosfera participa en las reacciones que conducen a la destrucción de la capa de ozono.

15

Las fuentes industriales principales de formación de protóxido de nitrógeno son instalaciones de producción de ácido nítrico y ácido adípico (monómero utilizado en la preparación de nailon 6,6 y 6,12).

20

El protóxido de nitrógeno está presente en las emisiones de instalaciones de ácido adípico en cantidades considerables: una composición típica comprende, en porcentaje en volumen: 30% de N_2O , 2% de CO_2 , 2,5% de H_2O , 8-12% de O_2 , 50-150 ppm de NO_x , siendo el resto N_2 .

25

Las emisiones de instalaciones de ácido nítrico contienen, en general, 300-1700 ppm de N_2O , 100-2000 ppm de NO_x , 1-4% de O_2 , siendo el resto nitrógeno.

Se espera que la emisión de N_2O de instalaciones de ácido nítrico y ácido adípico aumente en aproximadamente 16% en el periodo de 2005-2020.

30

Se conocen diversos catalizadores utilizados para la descomposición de N_2O . Los principales están constituidos por metales nobles soportados sobre óxidos metálicos de diferentes tipos, zeolitas sustituidas con iones de metales de transición o sobre las que están soportados óxidos metálicos y arcillas aniónicas, tales como, por ejemplo, hidrotalcitas constituidas por hidróxidos mixtos con estructura estratificada, en las que están insertados entre dos capas aniones de diferentes tipos, intercambiables o no, y moléculas de agua.

35

Todos estos catalizadores adolecen de la desventaja de que no son térmicamente estables: los metales nobles soportados sobre óxidos metálicos debido a que a altas temperaturas las partículas del metal tienden a sinterizarse, con la consiguiente desactivación del catalizador; arcillas y zeolitas debido a que su estructura tiende a colapsarse y, por lo tanto, pierden las propiedades catalíticas iniciales.

40

Se conocen catalizadores (patente US nº 5.705.136) que están constituidos por óxidos tales como MnO , CuO , NiO y CoO soportados sobre MgO , CaO , ZnO , TiO_2 , Al_2O_3-ZnO , $Al_2O_3-TiO_2$ y similares. Preferentemente, los catalizadores contienen CoO soportado sobre MgO .

45

Las conversiones de N_2O son elevadas.

El documento US 2004/0179986 A1 menciona un catalizador de descomposición de N_2O que es activo a temperaturas de entre 250 y 450°C, pero inactivo a temperaturas superiores, y está constituido por una mezcla, en partes en peso iguales, de una espinela de Co_3O_4 y una perovskita con deficiencia aniónica de fórmula $La_{1-x}Cu_xCoO_{3-d}$ ($x \leq 0,5$).

50

La solicitud US destaca que los catalizadores de tipo perovskita experimentan una desactivación cuando se utilizan a temperaturas elevadas (700°C - 1000°C) si están soportados sobre alúmina provocada por reacciones de desactivación de la alúmina con la fase catalítica activa.

55

También pueden utilizarse estructuras de tipo hidrotalcita, tales como, por ejemplo, $Cu_3Mg_5Al_2(OH)_{20}CO_3 \cdot 3H_2O$, $Mn_3Mg_5Al_2(OH)_{20}CO_3 \cdot H_2O$.

Divulgación de la invención

60

Se ha descubierto ahora, inesperadamente, que el catalizador que se especifica a continuación en la presente memoria tiene una actividad catalítica elevada en la descomposición de N_2O en nitrógeno y oxígeno, una estabilidad térmica satisfactoria hasta 900°C y la capacidad para mantener su actividad inalterada durante largos periodos de tiempo. La estabilidad a altas temperaturas viene proporcionada, en particular, por los catalizadores cuando están soportados sobre alúmina, lo que es un resultado totalmente inesperado a partir de las indicaciones derivadas de la solicitud US. Además, los catalizadores que se especifican a continuación en la

65

presente memoria presentan la característica de que no contienen cobre, un elemento que puede tener problemas de volatilidad en caso de reacciones realizadas a altas temperaturas, tales como, por ejemplo, en las condiciones de operación para reducir la cantidad de subproductos de N_2O directamente en el reactor para la oxidación de amoníaco a monóxido de nitrógeno.

Los catalizadores comprenden óxidos mixtos de cobalto, manganeso y metales de tierras raras, que están presentes en la composición siguiente expresada como porcentaje en peso de CoO , MnO y óxido de metal de tierras raras, en la que el metal está presente en el estado de valencia más bajo: 38-56% de MnO , 22-30% de CoO , 22-32% de óxido de metal de tierras raras.

Modos de poner en práctica la invención

Los óxidos de metal de tierras raras preferidos son óxidos de lantano y de cerio y mezclas de los mismos.

Una composición preferida contiene óxido de lantano en una cantidad del 25-30% en peso expresado como La_2O_3 .

Los óxidos mixtos que constituyen los componentes activos de los catalizadores poseen la característica de ser semiconductores de tipo p en los que la conductividad aumenta exponencialmente al aumentar la temperatura, según una ley similar a la de Arrhenius, y en los que los vectores de carga están constituidos por vacantes electrónicas. En estos óxidos, el oxígeno de la red toma parte en las reacciones de oxidación.

Los óxidos mixtos se utilizan sobre soportes inorgánicos porosos, preferentemente óxidos porosos, tales como alúmina, sílice-alúmina, dióxido de titanio, óxido de magnesio. La alúmina, preferentemente en la forma gamma, en forma de partículas microesferoidales con un diámetro de 30-80 μm , es el soporte preferido para reacciones que se realizan, en particular, en un lecho fluidizado. El área superficial (BET) del catalizador soportado en gamma-alúmina está comprendida generalmente entre 90 y 170 m^2/g . Los óxidos están presentes preferentemente en el soporte en una cantidad del 10-30% en peso.

En las reacciones en lecho fijo utilizadas en la eliminación de protóxido de nitrógeno de las emisiones de instalaciones de ácido nítrico y ácido adípico se prefiere utilizar soportes que presenten una forma geométrica definida, tales como gránulos cilíndricos que presentan uno o más orificios, preferentemente con tres lóbulos, con orificios pasantes que son paralelos al eje del gránulo. El tamaño de los gránulos es de 3-10 mm de altura y su circunferencia está comprendida entre 3 y 10 mm.

Para preparar los catalizadores soportados, el procedimiento preferido consiste en impregnar el soporte con una disolución acuosa de una sal de lantano o de cerio o de otro metal de tierras raras o mezclas de las mismas, a continuación secar el soporte y después llevar a cabo una calcinación a temperaturas preferentemente de entre 450 y 600°C. El soporte tratado de esta forma se impregna después con una disolución de una sal de manganeso y cobalto, se seca subsiguientemente y se calcina a temperaturas de entre 500 y 750°C.

Puede utilizarse cualquier sal de los metales mencionados anteriormente que sea soluble en agua; se prefieren nitratos, formiatos y acetatos.

El procedimiento de impregnación preferido se realiza en seco, es decir, utilizando un volumen de disolución de las sales que sea igual o inferior al volumen de los poros del soporte.

La descomposición de N_2O se realiza a temperaturas de entre 400 y 900°C. Las temperaturas más elevadas se utilizan al aumentar el contenido de N_2O . En el caso de la emisión de instalaciones de ácido nítrico, la temperatura preferida es de entre 700 y 900°C.

Las velocidades especiales están comprendidas entre 3.000 y 100.000 h^{-1} . El contenido de N_2O en las mezclas varía de ppm a porcentajes en volumen de más de 20%. Actuando en las condiciones indicadas anteriormente, cualesquiera de los óxidos NO_x presentes permanece inalterado.

Los ejemplos siguientes se proporcionan a título ilustrativo y no limitativo de la invención.

Ejemplos

El catalizador utilizado en los ejemplos presenta la composición siguiente, expresada como porcentaje en peso de:

$La_2O_3 = 27,4$

$MnO = 46,3$

ES 2 666 214 T3

CoO = 26,3

La preparación se realiza impregnando gamma-alúmina con una disolución acuosa de nitrato de lantano $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

5 A continuación el soporte se seca a 110 °C y después se calcina a 450°C. El soporte calcinado se impregna con una disolución acuosa de nitrato de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) y nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) y después se seca a 120-200°C y se calcina a 700°C.

10 Se utiliza para la impregnación un volumen de disolución igual al 100% del volumen de los poros de la alúmina.

El área superficial del catalizador (BET) es de 160 m²/g y su porosidad es de 0,40 cm³/g.

15 Antes del ensayo, el catalizador se tritura y se criba de la forma adecuada.

La actividad a la temperatura de "activación" del catalizador, es decir, la temperatura de la corriente gaseosa a la que el catalizador descompone el 50% del protóxido de nitrógeno que está presente, y la temperatura de descomposición total del protóxido se seleccionan como criterios principales para la evaluación del rendimiento del catalizador en cuestión.

20 Los resultados se enumeran en la tabla y se refieren a ensayos realizados a diferentes concentraciones de N₂O tanto sobre un catalizador nuevo como sobre un catalizador envejecido durante 3 días a 900°C al aire, a fin de simular en empeoramiento de las condiciones de reacción.

25 Tabla

Condiciones de operación	Unidad	Ejemplo 1 Muestra nueva	Ejemplo 2 Muestra envejecida	Ejemplo 3 Muestra nueva	Ejemplo 4 Muestra envejecida
N ₂ O	% en vol.	2100 ppmv	2100 ppmv	13	13
Oxígeno	% en vol.	1,5	1,5	5	5
NO	% en vol.	0,8	0,8	-	-
Helio	% en vol.	el resto	el resto	el resto	el resto
Temperaturas					
Inicio de reacción	°C	411	428	410	430
50% de conversión		509	551	505	550
100%		612	650	600	660
GHSV	h ⁻¹	12500	12500	12500	12500
Velocidad de flujo total	Ncm ³ /min	200	200	200	200

REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizador para eliminar protóxido de nitrógeno de mezclas gaseosas que lo contienen, que comprende óxidos mixtos de cobalto, manganeso y metales de tierras raras presentando una composición expresada como porcentaje en peso de CoO, MnO y óxido de metal de tierras raras en el estado de valencia más bajo siguiente: 38-56% de MnO, 22-30% de CoO, 22-32% de óxido de metal de tierras raras.
- 10 2. Catalizador según la reivindicación 1, en el que el óxido de metal de tierras raras es óxido de lantano o una mezcla de óxido de lantano y óxido de cerio.
- 15 3. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el catalizador es soportado sobre un óxido poroso inorgánico.
- 20 4. Catalizador según la reivindicación 3, en el que el catalizador es soportado sobre alúmina microesferoidal que presenta un diámetro de 30-80 μm .
- 25 5. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador es soportado sobre unos granúlos que presentan la forma de cilindros perforados con uno o más lóbulos que presentan orificios pasantes paralelos al eje del granúlo.
- 30 6. Procedimiento para preparar el catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el soporte se impregna en primer lugar con una disolución acuosa de una sal de lantano u otro metal de tierras raras, se seca y se calcina a continuación a unas temperaturas entre 450° y 600°C y se impregna posteriormente con una disolución de sal de cobalto y manganeso y a continuación, tras secar, se calcina a unas temperaturas entre 500° y 750°C.
- 35 7. Procedimiento para la eliminación de protóxido de nitrógeno de las emisiones de instalaciones para la producción de ácido nítrico y ácido adípico, en el que se utiliza un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que las mezclas gaseosas que contienen el protóxido de nitrógeno se ponen en contacto con el catalizador a unas temperaturas entre 400° y 900°C.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que las emisiones liberadas por las instalaciones se hacen pasar por encima de un lecho fijo de catalizador mantenido a unas temperaturas entre 600° y 900°C.
10. Utilización de catalizadores que comprenden óxidos mixtos de cobalto, manganeso y un metal de tierras raras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para la eliminación de protóxido de nitrógeno de mezclas gaseosas que lo contienen.
11. Utilización según la reivindicación 10, en la que el óxido de metal de tierras raras es óxido de lantano en mezcla con óxido de cerio.
12. Utilización según las reivindicaciones 10 y 11 para la eliminación de protóxido de nitrógeno de las emisiones de instalaciones de ácido nítrico y ácido adípico.