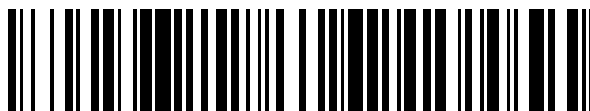


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 323**

51 Int. Cl.:

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2016** **E 16166200 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019** **EP 3235556**

54 Título: **Procedimiento para eliminar compuestos gaseosos oxidables de una mezcla de gases por medio de un catalizador de oxidación que contiene platino**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2020

73 Titular/es:

**HERAEUS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
(100.0%)
Heraeusstr. 12-14
63450 Hanau, DE**

72 Inventor/es:

**KIEMEL, RAINER;
CASU, SANTIAGO;
KEMMER, MARTINA;
LOCHNER, NICO y
WALTER, RICHARD**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 763 323 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

Procedimiento para eliminar compuestos gaseosos oxidables de una mezcla de gases por medio de un catalizador de oxidación que contiene platino

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación catalíticamente oxidativa de al menos un compuesto gaseoso oxidable de una mezcla de gases.

10 La eliminación catalítica oxidativa de compuestos gaseosos oxidables de mezclas de gases se utiliza en la práctica, por ejemplo, en la purificación de gases residuales industriales o de gases de escape nocivos y/o compuestos gaseosos de olores molestos o también en la producción de gases puros o mezclas de gases en el sentido de liberarlos de impurezas gaseosas oxidables. A modo de ejemplo, solo se menciona la eliminación de hidrocarburos gaseosos del aire de escape; esto conduce a una conversión catalíticamente oxidativa de los hidrocarburos con oxígeno en CO₂ y agua.

15 Como catalizadores de oxidación, por ejemplo, se usan catalizadores de estado sólido que contienen platino. Tales catalizadores de oxidación usualmente comprenden soportes de catalizador porosos cuya superficie de poro tiene al menos una especie de platino catalíticamente activa. Para la preparación de tales catalizadores de estado sólido que contienen platino, usualmente se emplean sales de platino disueltas o compuestos complejos de platino (por ejemplo, nitrato de platino, cloruros de platino) como precursores de platino. La aplicación de un precursor de platino disuelto a la superficie de un soporte de catalizador se denomina comúnmente impregnación. Las soluciones de precursores de platino se pueden aplicar por medio de varios procedimientos, por ejemplo, la impregnación controlada por capilaridad (humedad incipiente) o controlada por difusión a soportes catalíticos porosos. Posteriormente, los precursores de platino se pueden fijar por secado sobre el soporte del catalizador y luego descomponerse a temperaturas más altas por calcinación a las especies de platino catalíticamente activas.

20 Cuando se usan compuestos de cloro-platino como precursores de platino, generalmente es necesario eliminar el cloruro restante del catalizador de oxidación calcinado. Puede ser necesario un tratamiento reductor adicional del catalizador de oxidación calcinado. Esto puede hacerse, por ejemplo, en la fase gaseosa por medio de gases reductores (por ejemplo, H₂) o en la fase acuosa por medio de agentes reductores adecuados.

25 El documento WO 2011/066009 A2 también describe catalizadores de oxidación que contienen platino y rutenio que pueden usarse para eliminar compuestos de halógeno orgánicos volátiles de una corriente de gas de escape.

Los documentos US 2011/044874 y US 2008/233039 describen catalizadores de oxidación que contienen platino, en cuya preparación también se usó oxalato de platino.

35 Existe una necesidad continua de procedimientos mejorados para la eliminación oxidativa catalítica de compuestos gaseosos oxidables de mezclas de gases. Por ejemplo, es deseable poder llevar a cabo dicha oxidación catalítica a la temperatura de apagado más baja posible (*light-off temperature*).

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento, mejorado con respecto al estado de la técnica, para la eliminación catalítica oxidativa de compuestos gaseosos oxidables de mezclas de gases.

40 El objetivo se logra mediante un procedimiento para la eliminación catalítica oxidativa de al menos un compuesto gaseoso oxidable de una mezcla de gases que comprende al menos un compuesto gaseoso oxidable y oxígeno usando un catalizador de oxidación, en el que la mezcla de gases no es gas de escape de combustión, caracterizado porque el catalizador de oxidación se ha preparado bajo uso exclusivo de al menos un complejo de oxalato de platino como un precursor de platino descomponible exotérmicamente, sin el uso de otros precursores de platino u otros metales o metales preciosos, en donde en el caso del o de los complejos de oxalato de platino se trata de composiciones complejas preparadas por reacción de hidroxácido de platino (IV) con ácido oxálico en solución acuosa.

45 En el presente documento, se usa la expresión "precursor de platino descomponible exotérmicamente". La expresión "descomponible exotérmicamente" usada en este documento para abreviar significa más precisamente: "descomponible exotérmicamente bajo calor" o "descomponible exotérmicamente de modo térmico". En otras palabras, la expresión "precursor de platino descomponible exotérmicamente" significa que, tras la descomposición térmica del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente, se libera calor de reacción.

50 Se puede determinar si un precursor de platino se puede descomponer exotérmicamente, por ejemplo, por medio de medición DSC (calorimetría diferencial de barrido), por ejemplo, a una velocidad de calentamiento de 5 o 10 °C por minuto. Puede ser apropiado llevar a cabo la medición DSC bajo gas inerte, por ejemplo, bajo nitrógeno o argón, para evitar posibles falsificaciones del resultado de la medición debido al acceso de aire a la muestra de un precursor de platino en cuestión. Además, con el conocimiento de un precursor de

platino a medir, el experto en la técnica seleccionará un crisol de muestra químicamente inerte, por ejemplo, un crisol de muestra de oro, en relación con una muestra del mismo.

En el diagrama DSC (flujo de calor versus temperatura), una descomposición exotérmica muestra una señal exotérmica. En una descomposición endotérmica, se comporta exactamente de modo contrario, es decir, en una descomposición endotérmica, el calor se “consume”.

Para la caracterización por medio de DSC, las soluciones de precursores de platino pueden secarse suavemente hasta un peso constante mientras se evita la descomposición, en particular evitando una descomposición en una especie de platino catalíticamente activa.

La mezcla de gases contiene al menos un compuesto gaseoso oxidable o, más precisamente, uno o más compuestos gaseosos oxidables diferentes.

En el caso del al menos un compuesto gaseoso oxidable, se trata de un compuesto que puede eliminarse de la mezcla de gases por oxidación catalítica.

Para evitar cualquier malentendido, la expresión “catalizador de oxidación” como se usa en el presente documento debe entenderse en el sentido de un catalizador con el propósito de oxidación sustancialmente completa u oxidación total. La frase “oxidación sustancialmente completa u oxidación total” significa que el carbono o hidrógeno contenido en al menos un compuesto gaseoso oxidable se oxida sustancial o completamente, por ejemplo, en un 99% o más hasta un 100% en CO₂ o agua. A este respecto, el experto en la técnica no entiende el procedimiento según la invención como un procedimiento de oxidación catalítica en el sentido de una síntesis química, sino como un procedimiento para la eliminación catalítica oxidativa de al menos un compuesto gaseoso oxidable de la mezcla de gases en el sentido de una oxidación sustancialmente completa u oxidación total de la mezcla de gases en un al menos un compuesto gaseoso oxidable.

Si es necesario o conveniente según las circunstancias, el procedimiento según la invención puede ser seguido por etapas para eliminar los productos de oxidación gaseosa formados como, por ejemplo, en particular CO₂ y/o agua.

La mezcla de gases no es gas de escape de combustión, es decir, ni un gas de escape de procesos de combustión ni un gas de escape de un motor de combustión interna.

En el caso de la mezcla de gases, se trata preferiblemente una mezcla de gases no explosiva. La expresión “no explosivo” no debe entenderse como absoluto en el presente documento. Por lo tanto, por una mezcla de gases no explosiva debe entenderse que, cuando se lleva a cabo el procedimiento según la invención, no conduce a una explosión y, hasta ese punto, permite que el procedimiento se lleve a cabo sin que se produzca la destrucción del catalizador de oxidación como resultado de la explosión.

En el caso del al menos un compuesto gaseoso oxidable contenido o extraíble de la mezcla de gases, se puede tratar de uno o más de los denominados VOC (inglés: volatile organic compounds, “compuestos orgánicos volátiles”), es decir, compuestos orgánicos gaseosos o volátiles tales como, por ejemplo, compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición de, por ejemplo, hasta 300 °C o con un comportamiento de sublimación. Ejemplos típicos de tales VOC son hidrocarburos y disolventes orgánicos como los utilizados, por ejemplo, en la producción química, fabricación o procesamiento de pinturas o adhesivos, procesos de limpieza, etc. Por ejemplo, los hidrocarburos también se pueden liberar al aire de escape cuando se manejan combustibles fósiles, por ejemplo, durante su producción o distribución. Otros ejemplos de VOC son los monómeros orgánicos residuales de la producción y el procesamiento de polímeros o agentes odorantes, a medida que surgen, por ejemplo en el sector alimentario (producción de alimentos, engorde de animales, tostaderos, procedimientos de fermentación, etc.).

En una realización preferida, la mezcla de gases no contiene compuestos orgánicos que contienen halógeno.

Sin embargo, el al menos un compuesto gaseoso oxidable contenido en la mezcla de gases o que se va a eliminar de ella en el procedimiento según la invención no está limitado a compuestos orgánicos gaseosos o volátiles. Por ejemplo, en el caso del al menos un compuesto gaseoso oxidable también se puede tratar de compuestos gaseosos oxidables inorgánicos como, por ejemplo, monóxido de carbono o hidrógeno.

Como se explicará a continuación, la proporción del al menos un compuesto gaseoso oxidable en la mezcla de gases en el caso individual puede ser bastante diferente y, por lo tanto, cubrir un amplio intervalo. Por lo tanto, la proporción del al menos un compuesto gaseoso oxidable en la mezcla de gases puede estar en un intervalo de, por ejemplo, 10 vol.-ppb a 50.000 vol.-ppm.

Además del al menos un compuesto gaseoso oxidable, la mezcla de gases también comprende oxígeno. La mezcla de gases puede contener, además, al menos un gas adicional, en particular gas inerte. El al menos otro gas inerte puede seleccionarse en particular de nitrógeno, gases nobles y CO₂.

La proporción de oxígeno en cantidad en la mezcla de gases es en particular tal que sea al menos estequiométricamente suficiente para poder oxidar completamente el al menos un compuesto gaseoso oxidable. El oxígeno contenido se puede agregar deliberadamente a la mezcla de gases o forma desde el principio un componente de la mezcla de gases.

- 5 Los ejemplos de mezclas de gases que contienen uno o más compuestos gaseosos oxidables y catalítica y oxidativamente removibles son, en consecuencia, aire de escape, gases inertes o de proceso correspondientemente cargados o contaminados. Dado que una gran cantidad de VOC o agentes odorantes representan un impacto ambiental, estas regulaciones legales u oficiales no deben liberarse o solo en cantidades muy pequeñas al aire ambiente o a la atmósfera y, por lo tanto, deben eliminarse, por ejemplo, del
- 10 aire de escape contaminado en la medida de lo posible o lo necesario. Sin embargo, el procedimiento según la invención no solo puede usarse para purificar el aire de escape, sino también para purificar gas inerte o gas de proceso. Mediante el procedimiento según la invención, el gas inerte purificado o el gas de proceso, opcionalmente después de la separación de productos de oxidación gaseosa como, en particular, CO₂ y/o agua, por ejemplo, también se limpian cíclicamente. Además, para eliminar trazas de gases tales como
- 15 hidrógeno, CO, hidrocarburos, etc. para producir gases puros o altamente puros o gases industriales (O₂, N₂, CO₂, gases nobles), puede usarse el procedimiento de la invención.

A continuación, se enumeran algunos ejemplos de diferentes tipos de mezclas gaseosas de las que se puede eliminar al menos un compuesto gaseoso oxidable mediante el procedimiento según la invención:

- 20 1. La mezcla de gases puede ser, por ejemplo, el aire de escape por purificar. Tal aire de escape puede provenir, por ejemplo, de procedimientos de limpieza química, producción o procesamiento de pinturas o adhesivos, producción química o del área alimenticia. La proporción en cantidad del al menos un compuesto gaseoso oxidable en dicho aire de escape está, por ejemplo, en el intervalo de 10 – 50.000 ppm en volumen; el resto suele ser aire ordinario.
- 25 2. La mezcla de gases puede ser, por ejemplo, un gas de proceso contaminado, en sí inerte (por ejemplo, nitrógeno) con la adición de oxígeno apropiada. El gas de proceso puede provenir, por ejemplo, de un proceso para el tratamiento posterior y la liberación de polímero (por ejemplo, PET) de VOC, como monómeros residuales, oligómeros, disolventes, etc. La proporción en cantidad de al menos un compuesto gaseoso oxidable en la mezcla de gases está en este caso, por ejemplo, en el intervalo de 10 a 10.000 ppm en volumen. La proporción en cantidad de oxígeno en la mezcla de gases corresponde al menos a la
- 30 cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación completa del al menos un compuesto gaseoso oxidable y, como se indicó, se agrega deliberadamente. La adición de oxígeno generalmente se controla mediante un análisis, por ejemplo, mediante una sonda lambda o una medición directa de oxígeno después de limpiar la mezcla de gases. La proporción en cantidad del gas de proceso en sí inerte constituye el resto de la mezcla de gases.
- 35 3. La mezcla de gases puede ser, por ejemplo, gas inerte por purificar (por ejemplo, nitrógeno, gases nobles, CO₂) con la adición apropiada de oxígeno. El gas inerte puro se usa en muchas aplicaciones como gas de proceso. La proporción en cantidad de al menos un compuesto gaseoso oxidable en la mezcla de gases a menudo está en el intervalo de trazas, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 10.000 ppm en volumen. La proporción en cantidad de oxígeno en la mezcla de gases corresponde al menos a la cantidad
- 40 estequiométricamente necesaria para la oxidación completa del al menos un compuesto gaseoso oxidable y, como se indicó, se agrega deliberadamente. La adición de oxígeno se controla mediante un análisis, por ejemplo, mediante una sonda lambda o una medición directa de oxígeno después de limpiar la mezcla de gases. La proporción en cantidad de gas inerte constituye el resto de la mezcla de gases.
- 45 4. La mezcla de gases puede ser, por ejemplo, aire por purificar. El aire puro también se usa en una variedad de aplicaciones, incluida la separación de aire. La proporción del al menos un compuesto gaseoso oxidable en la mezcla de gases está a menudo en el intervalo de trazas, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 1.000 ppm en volumen; el resto suele ser aire ordinario.
- 50 5. La mezcla de gases puede ser, por ejemplo, oxígeno puro. El oxígeno puro también se usa como gas de proceso en una variedad de aplicaciones. La proporción en cantidad del al menos un compuesto gaseoso oxidable en la mezcla de gases está en este caso, por ejemplo, en el intervalo de 100 ppb en volumen a 1.000 ppm en volumen. La cantidad de oxígeno constituye el resto de la mezcla de gases.

Dependiendo de la naturaleza de su composición, la mezcla de gases se introduce en el catalizador de oxidación a una temperatura, por ejemplo, en el intervalo de 0 a 600 °C. La temperatura se elige en particular para que la oxidación completa del al menos un compuesto gaseoso oxidable esté asegurada sustancial o

55 completamente. Dependiendo del tipo de al menos un compuesto gaseoso oxidable presente en la mezcla de gases, por lo tanto, puede ser conveniente introducir la mezcla de gases en el catalizador de oxidación de manera precalentada.

La mezcla de gases se puede introducir en el catalizador de oxidación a una velocidad espacial en el

intervalo, por ejemplo, de 1.000-200.000 h⁻¹ (condiciones estándar, volumen de la mezcla de gases por hora en relación con el volumen del catalizador).

En el procedimiento de la invención, se usa un catalizador de oxidación preparado usando exclusivamente al menos un complejo de oxalato de platino como precursor de platino descomponible exotérmicamente (al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente en forma de al menos un complejo de oxalato de platino). El catalizador de oxidación es generalmente un catalizador sólido que comprende uno o más soportes de catalizador porosos y al menos una especie de platino catalíticamente activa.

El catalizador de oxidación puede estar presente, por ejemplo, como un catalizador monolítico recubierto con revestimiento delgado o sin recubrimiento, como un catalizador de material a granel que comprende cuerpo de producto a granel recubierto con revestimiento delgado o sin recubrimiento o como un catalizador de nido de abeja de metal o malla metálica recubiertos con revestimiento delgado.

La al menos una especie de platino catalíticamente activa se origina en al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente o, para ser más precisos, el platino de la al menos una especie de platino catalíticamente activa contenido en el catalizador de oxidación utilizado en el procedimiento según la invención se deriva completamente del al menos un precursor de platino exotérmicamente descomponible.

La al menos una especie de platino catalíticamente activa que se origina en el al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente puede producirse por descomposición exotérmica del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente y puede estar presente como platino elemental y/o compuesto de platino (por ejemplo, óxido de platino) en el o los soportes de catalizador poroso del procedimiento de la invención. El catalizador de oxidación usado, en particular en la superficie de poro del soporte de catalizador poroso del catalizador de oxidación usado en el procedimiento según la invención.

Por ejemplo, los catalizadores monolíticos típicos se basan en un cuerpo de panal, por ejemplo, un cuerpo de panal refractario o un cuerpo de panal de cerámica, que tiene una pluralidad de canales uno al lado del otro, o una estructura de espuma de celdas abiertas que tiene cavidades interconectadas a través de las cuales pueden fluir los gases.

En otras palabras, en el caso de un catalizador monolítico, puede constituir en sí mismo el soporte de catalizador poroso y/o estar recubierto con un revestimiento delgado, en donde la capa de revestimiento delgado contiene soportes de catalizador porosos en forma de partículas porosas. La al menos una especie de platino catalíticamente activa puede estar ubicada en la superficie de los poros del cuerpo de panal cerámico poroso y/o las partículas porosas en la capa de revestimiento delgado.

En el caso de catalizadores a granel, los soportes de catalizador porosos están en forma de artículos moldeados (como, por ejemplo, granulado, piezas prensadas o extrudidas tales como cilindros, anillos, esferas, cuboides, plaquetas). Los diámetros o el tamaño de dichos artículos moldeados a granel pueden estar, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 1 a 20 milímetros. En otras palabras, los artículos moldeados de material a granel pueden ser soportes catalíticos porosos y/o estar recubiertos con un revestimiento delgado, en donde la capa de revestimiento delgado contiene soportes catalíticos porosos en forma de partículas porosas. La al menos una especie de platino catalíticamente activa puede ubicarse en la superficie de los poros de los cuerpos en forma de material a granel poroso y/o de las partículas porosas en la capa de revestimiento delgado, pero usualmente en particular en la superficie de poros de los cuerpos moldeados de material a granel poroso.

En el caso de los catalizadores metálicos en forma de panal o de malla metálica, la superficie metálica generalmente está recubierta con un revestimiento delgado, en donde la capa de revestimiento delgado contiene soportes catalíticos porosos en forma de partículas porosas. La al menos una especie de platino catalíticamente activa generalmente se encuentra en la superficie de los poros de las partículas porosas en la capa de revestimiento delgado.

En el presente documento, la expresión "revestimiento delgado", que es bien conocida por el experto en la técnica, ya se ha mencionado varias veces; se hace una distinción entre una suspensión de revestimiento delgado y una capa de revestimiento delgado aplicada a partir de la misma. En el caso de una suspensión de revestimiento delgado, se trata de una composición de revestimiento líquida, generalmente en forma de una suspensión acuosa, que contiene, además de agua, partículas de soporte de catalizador poroso que tienen tamaños de partícula, por ejemplo, en el intervalo de 2 a 100 µm.

Para la selección de materiales para las partículas de soporte de catalizador poroso, se aplica lo mismo que para la selección de materiales para soportes de catalizadores porosos en la siguiente secuencia.

El revestimiento delgado o la suspensión de revestimiento delgado pueden existir en dos realizaciones fundamentalmente diferentes.

En una realización, dicha suspensión de revestimiento delgado puede comprender uno o más precursores de

metales nobles, a partir de los cuales se forman especies de metales nobles catalíticamente activas después de la aplicación, secado y calcinación del revestimiento delgado previamente aplicado a un sustrato. El precursor de metal noble puede así ponerse en contacto con las partículas portadoras de catalizador porosas que forman los componentes del revestimiento delgado por medio de uno de los procedimientos de impregnación mencionados anteriormente. En este caso, las partículas portadoras de catalizador porosas impregnadas pueden prepararse por separado, es decir, pueden impregnarse, secarse y calcinarse y, por lo tanto, incorporar especies de metales nobles catalíticamente activas ya equipadas en la suspensión de revestimiento delgado. Alternativamente, es posible llevar a cabo la etapa de impregnación como una etapa del proceso de la suspensión del revestimiento delgado, en donde el secado y la calcinación tienen lugar recién después de la aplicación de la suspensión del revestimiento delgado, es decir, recién cuando se calcina la capa de revestimiento delgado aplicada a partir de la suspensión de revestimiento delgado se forma la especie de metal noble catalíticamente activa. En el caso de la presente invención, los precursores de metales nobles o las especies de metales nobles catalíticamente activos formados a partir de los mismos comprenden o son al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente o la al menos una especie de platino catalíticamente activa formado a partir de ella durante la calcinación.

Sin embargo, en la otra realización, una suspensión de revestimiento delgado también puede formularse libre de precursores de metales nobles y aplicarse, secarse y calcinarse en esta forma. En este caso, para equipar las partículas de soporte de catalizador poroso con especies de metales nobles catalíticamente activas presentes en la capa de revestimiento delgado calcinada, es necesario poner en contacto los precursores de metales nobles (generalmente como solución acuosa) con la capa de revestimiento delgado aún no metalizada pero ya calcinada por impregnación en una etapa de procedimiento separada y después de secar y calcinar, formar las especies de metales nobles catalíticamente activas. En el caso de la presente invención, los precursores de metales nobles o las especies de metales nobles catalíticamente activos formados a partir de los mismos comprenden o son al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente o la al menos una especie de platino catalíticamente activa formado a partir de él durante la calcinación.

Los diversos tipos de catalizadores de oxidación que se pueden emplear en el procedimiento de la invención tienen en común que comprenden uno o más soportes catalíticos porosos y al menos una especie de platino catalíticamente activa derivada del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente.

El contenido de platino en el catalizador de oxidación usado en el procedimiento según la invención es, por ejemplo, de 0,05 a 25 g por litro de volumen de catalizador.

Para la preparación de soportes catalíticos porosos que tienen al menos una especie de platino catalíticamente activa, se puede usar un procedimiento convencional en el estado de la técnica, conocido por el experto, a saber, la puesta en contacto de los soportes catalíticos porosos con una solución de un precursor de platino, seguido de secado y luego calcinación o el soporte del catalizador impregnado de este modo para formar las especies de platino catalíticamente activas en el o los soportes de catalizador poroso. En el caso de la presente invención, esto significa que una solución, preferiblemente una solución acuosa, del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente puede ponerse en contacto con el o los soportes de catalizador poroso. En este caso, el al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente se puede aplicar a los soportes de catalizador porosos.

La aplicación del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente, también llamado impregnación, puede llevarse a cabo por diversos procedimientos.

Por ejemplo, la solución del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente puede ser impulsada por fuerzas capilares en o en los portadores catalíticos porosos, de modo que el volumen de la solución corresponde aproximadamente al volumen de poros del portador catalítico poroso (procedimiento de humedad incipiente). Después de la impregnación, los soportes porosos del catalizador pueden secarse. Esta etapa de secado se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 20 a 150 °C y puede servir para fijar el al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente en la superficie de los poros. Preferiblemente, al menos el 90% del disolvente se elimina por secado o el soporte o los soportes catalíticos porosos impregnados también se pueden secar hasta peso constante. Después del secado, los soportes catalíticos porosos impregnados pueden calcinarse a temperaturas, por ejemplo, en el intervalo de 150 a 600 °C. La calcinación puede llevarse a cabo tanto en condiciones atmosféricas como en condiciones de gas inerte. En la calcinación, puede producirse una descomposición exotérmica del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente para formar al menos una especie de platino catalíticamente activa. La descomposición exotérmica del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente en al menos una especie de platino catalíticamente activa puede tener lugar parcial o completamente. El secado y la calcinación también se pueden realizar en una sola etapa.

En principio, el o los soportes de catalizador poroso pueden consistir en cualquier material que sea estructuralmente estable en el caso de temperaturas de, por ejemplo, 0 a 600 °C o superiores, por ejemplo, hasta 1.300 °C, que se producen durante el procedimiento según la invención durante el funcionamiento del

catalizador de oxidación. En particular, el material de los soportes de catalizador porosos puede comprender o consistir en materiales refractarios, por ejemplo, materiales cerámicos. Los materiales refractarios adecuados pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en óxidos de aluminio, dióxido de titanio, óxidos de cerio, óxidos de circonio, óxidos mixtos de cerio/circonio, zeolitas, silicatos de aluminio (por ejemplo, cordierita, mullita), carburos de silicio y nitruros de silicio.

Dichos materiales refractarios pueden estar presentes solos o en combinación, por ejemplo, como mezclas. Por ejemplo, los materiales refractarios preferidos pueden seleccionarse del grupo de óxidos de aluminio, por ejemplo, óxido de γ -aluminio. Los materiales refractarios pueden tener dopantes. Los dopantes adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en metales de tierras raras, metales de transición y metales alcalinotérreos. En particular, el dopante puede ser al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en La, Ba, Sr, Zr y Mn. El dopaje puede servir, por ejemplo, para aumentar la resistencia a la temperatura de un óxido de aluminio poroso.

Es esencial para la invención que el catalizador de oxidación usado en el procedimiento según la invención se haya preparado usando solo al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente o, en otras palabras y como ya se mencionó, es esencial para la invención que la al menos una especie de platino catalíticamente activa presente como platino elemental y/o como compuesto de platino (por ejemplo, óxido de platino) en la superficie de los poros del o de los soportes catalíticos porosos se haya preparado usando exclusivamente el al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente, en particular usando una solución del mismo, y, en consecuencia, se derive de al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente. Se ha encontrado que el al menos un compuesto gaseoso oxidable se puede eliminar de una mezcla de gases a una temperatura de apagado relativamente baja. Cuando se usan catalizadores de oxidación preparados sin el uso de precursores de platino descomponibles exotérmicos, se encontraron temperaturas de apagado más altas.

El al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente se usa o se ha usado en particular en forma de una solución, especialmente en forma de una solución acuosa, para la preparación del catalizador de oxidación o del soporte de catalizador poroso con al menos una especie de platino catalíticamente activa.

Los precursores de platino descomponibles exotérmicamente son complejos de oxalato de platino. Los complejos de oxalato de platino se conocen desde hace mucho tiempo. Por ejemplo, ya en 1966, Krogmann y Dodel informaron la fórmula $(\text{H}_3\text{O})_{1,6}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con un estado de oxidación intermedia de platino de 2,4 para un complejo de oxalato de platino en estado sólido. En el caso de los complejos de oxalato de platino, se trata de composiciones complejas que se pueden preparar haciendo reaccionar $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ con ácido oxálico en solución acuosa. Los complejos pueden contener, además de oxalato, agua. Los complejos de oxalato de platino preferidos y su preparación también se describen, por ejemplo, en el documento WO 2014/053351 A1; en particular, el hidroxooácido de platino (IV) y el ácido oxálico se usan más preferiblemente como materiales de partida, y se ha establecido como relación estequiométrica adecuada que el ácido oxálico se agregue en 1,8 a 2,8 equivalentes molares con respecto al platino en forma del precursor de platino, es decir, el hidroxooácido de platino (IV).

Es ventajoso que los complejos de oxalato de platino en su calcinación, además de la formación de especies de platino catalíticamente activas prácticamente libres de residuos, en particular se descompongan exotérmicamente, por ejemplo, sin el desarrollo de óxidos de nitrógeno tóxicos.

En la preparación de un catalizador de oxidación usando solo el al menos un complejo de oxalato de platino como precursor de platino descomponible exotérmicamente, puede tener lugar un tratamiento de reducción del catalizador como ya se mencionó anteriormente después de la calcinación. Sin embargo, es ventajoso que esto no sea necesario, lo que representa una simplificación significativa del proceso de producción para el catalizador de oxidación.

El catalizador de oxidación usado en el procedimiento de la presente invención se prepara o ha sido preparado usando solo al menos un complejo de oxalato de platino, es decir, sin el uso de otros precursores de platino u otros metales o metales preciosos.

Como ya se mencionó, el catalizador de oxidación usado en el procedimiento según la invención puede estar en forma de uno de los catalizadores sólidos mencionados anteriormente que comprenden uno o más soportes de catalizador porosos y al menos una especie de platino catalíticamente activa y en particular en las siguientes realizaciones:

- como catalizador monolítico impregnado con una solución del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente y calcinado para formar al menos una especie de platino catalíticamente activa; el soporte de catalizador poroso es aquí el monolito como tal,
- como catalizador monolítico provisto de una capa de revestimiento delgado calcinada para formar al menos una especie de platino catalíticamente activa; los portadores catalíticos porosos son aquí las partículas portadoras catalizadoras porosas dentro de la capa de revestimiento delgado equipadas con al

menos una especie de platino catalíticamente activa,

- como catalizador monolítico impregnado con una solución de al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente impregnado y calcinado para formar al menos una especie de platino catalíticamente activa y adicionalmente provista de una capa de revestimiento delgado calcinada para formar al menos una especie de platino catalíticamente activa; aquí los soportes de catalizador porosos son el monolito como tal y también las partículas de soporte de catalizador poroso dentro de la capa de revestimiento delgado provistas de al menos una especie de platino catalíticamente activa,
- como catalizador de material a granel con cuerpos moldeados de material a granel impregnados con una solución del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente y calcinados para formar al menos una especie de platino catalíticamente activa; los soportes catalíticos porosos son aquí los cuerpos en forma de material a granel como tales,
- como catalizador de material a granel con cuerpos moldeados de material a granel provisto de una capa de revestimiento delgado de especies de platino catalíticamente activo calcinada para formar al menos una especie de platino catalíticamente activa; los portadores catalíticos porosos son aquí las partículas portadoras de catalizador porosas dentro de la capa de revestimiento delgado equipadas con al menos una especie de platino catalíticamente activa,
- como catalizador de material a granel con cuerpos moldeados de material a granel impregnados con una solución del al menos un precursor de platino descomponible exotérmicamente y calcinados para formar al menos una especie de platino catalíticamente activa y adicionalmente provistos de un revestimiento delgado calcinado para formar la especie de platino catalíticamente activa; los portadores catalíticos porosos son aquí las partículas portadoras de catalizador porosas dentro de la capa de revestimiento delgado equipadas con al menos una especie de platino catalíticamente activa,
- como un catalizador de panel metálico provisto de una capa de revestimiento delgado calcinada para formar al menos una especie de platino catalíticamente activa; los portadores catalíticos porosos son aquí las partículas portadoras de catalizador porosas dentro de la capa de revestimiento delgado equipadas con al menos una especie de platino catalíticamente activa,
- como un catalizador de malla metálica provisto de una capa de revestimiento delgado calcinada para formar al menos una especie de platino catalíticamente activa; los portadores catalíticos porosos son aquí las partículas portadoras de catalizador porosas dentro de la capa de revestimiento delgado equipadas con al menos una especie de platino catalíticamente activa,

Ejemplos

Los complejos de oxalato de platino utilizados en los ejemplos se prepararon según el documento WO 2014/053351 A1, Ejemplo 1. La etanolamina de platino utilizada en los ejemplos fue la vendida por HERAEUS con el nombre "Pt EA" (solución de bis(etanolamonio)hexahidroxoplatino $[(HOCH_2CH_2NH_4)_2Pt(OH)_6]$).

Ejemplo 1 (Preparación de un catalizador de oxidación)

Se mezclaron 30 ml de una solución acuosa de complejos de oxalato de platino (500 mg de Pt en 30 ml de solución) en una botella de bruñido con rodillo con 100 g de gránulos de Al_2O_3 (diámetro 2 a 4 mm). Los gránulos se secaron primero a 50 °C. Los gránulos así impregnados y secos se calcinaron en un intervalo seco bajo una atmósfera de nitrógeno a 250 °C. Luego se enfrió a temperatura ambiente.

Ejemplo 2 (no según la invención)

Análogamente al Ejemplo 1, se preparó un catalizador de oxidación, en el que en lugar de la solución de complejos de oxalato de platino, se usó una solución acuosa de etanolamina de platino (500 mg de Pt en solución de 30 ml).

Ejemplo de referencia 3

Análogamente al Ejemplo 1, se preparó un catalizador de oxidación, en el que en lugar de la solución de complejos de oxalato de platino, se usó una solución acuosa en ácido nítrico de nitrato de platino (500 mg de Pt en solución de 30 ml).

Ejemplo 4

En un sistema de prueba de catalizador, se investigaron los catalizadores de oxidación preparados en los Ejemplos 1 a 3. Para este propósito, se instalaron 70 ml de los catalizadores de oxidación en el reactor. Se pasó una mezcla de gases de aire sintético con 1.000 ppm en volumen de metano y 1.000 ppm en volumen de propano sobre los catalizadores de oxidación a una velocidad de 10.000 h⁻¹. Las proporciones en cantidad

de metano y propano en la mezcla de gases se midieron antes y después del catalizador de oxidación por cromatografía de gases y, por lo tanto, se determinó la conversión. Para la determinación de la temperatura de apagado (T_{50}), la corriente de gas se pasó sobre el catalizador de oxidación a 600 °C y se determinó la conversión de metano y propano durante una fase de enfriamiento posterior. Se evaluaron las curvas de conversión así obtenidas y en cada caso se determinó la temperatura T_{50} a la cual tiene lugar la conversión del 50%. Los resultados de las mediciones se resumen en la siguiente tabla.

5

Catalizador de oxidación del Ejemplo	Precursor de Pt	T_{50} [°C]	
		para C_3H_8	para CH_4
1	complejos de oxalato de platino	239	459
2 (no según la invención)	etanolamina de platino	232	460
3 (comp.)	nitrato de platino	282	498

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación catalíticamente oxidativa de al menos un compuesto gaseoso oxidable de una mezcla de gases que comprende al menos un compuesto gaseoso oxidable y oxígeno usando un catalizador de oxidación, en el que la mezcla de gases no es gas de escape de combustión, caracterizado por que el catalizador de oxidación se ha preparado usando exclusivamente al menos un complejo de oxalato de platino como precursor de platino descomponible exotérmicamente, sin el uso de otros precursores, ni platino ni otros metales o metales preciosos, donde en el caso del o de los complejos de oxalato de platino se trata de composiciones complejas preparadas por reacción de hidroxooácido de platino (IV) con ácido oxálico en solución acuosa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se usa un complejo de oxalato de platino.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el ácido oxálico se agrega en 1,8 a 2,8 equivalentes molares con relación al platino del hidroxooácido de platino (IV).
4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en el que un complejo de oxalato de platino en estado sólido tiene la fórmula $(\text{H}_3\text{O})_{1,6}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con platino que tiene un estado de oxidación medio de 2,4.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de gases no es explosiva.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un compuesto gaseoso oxidable se selecciona del grupo que consiste en VOC, monóxido de carbono e hidrógeno.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de gases no contiene compuestos orgánicos que contienen halógeno.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un compuesto gaseoso oxidable está presente en una proporción en cantidad en el intervalo de 10 ppb en volumen a 50.000 ppm en volumen en la mezcla de gases.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el oxígeno está contenido en la mezcla de gases en una proporción en cantidad que es al menos estequiométricamente suficiente para poder oxidar completamente al menos un compuesto gaseoso oxidable.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de gases contiene al menos un gas inerte seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, gases nobles y CO_2 .
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de gases se introduce a una temperatura en el intervalo de 0 a 600 °C en el catalizador de oxidación.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de oxidación es un catalizador sólido que comprende uno o más soportes de catalizador porosos y al menos una especie de platino catalíticamente activa.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de oxidación es un catalizador monolítico recubierto de un revestimiento delgado o sin recubrimiento, un catalizador de material a granel que comprende cuerpos moldeados de material a granel recubiertos con un revestimiento delgado o no recubiertos o un catalizador de panel de metal o malla metálica recubierto con un revestimiento delgado.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de platino en el catalizador de oxidación es de 0,05 a 25 g por litro de volumen de catalizador.
15. Procedimiento según la reivindicación 12 a 14, en el que el material del o de los soportes de catalizador poroso comprende o consiste en material refractario.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que el material refractario se selecciona del grupo que consiste en óxidos de aluminio, dióxido de titanio, óxidos de cerio, óxidos de circonio, óxidos mixtos de cerio/circonio, zeolitas, silicatos de aluminio, carburos de silicio, nitruros de silicio y cualquier combinación.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el al menos un complejo de oxalato de platino se ha utilizado en forma de una solución para la preparación del catalizador de oxidación.