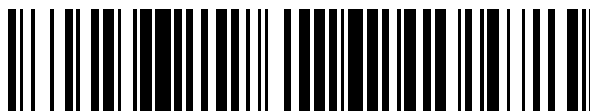


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 483**

51 Int. Cl.:

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

B01D 53/00 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2010 PCT/US2010/031036**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010 WO10123731**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2010 E 10715413 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 2421646**

54 Título: **Catalizadores de metales de base que contienen cobre y manganeso para la oxidación de monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles**

30 Prioridad:

21.04.2009 US 427375

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.06.2020

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED
COMPANY (100.0%)
5th Floor 25 Farringdon Street
London EC4A 4AB, GB**

72 Inventor/es:

**CHEN, HAI-YING;
REINING, ARTHUR J.;
ANDERSEN, PAUL J. y
AIELLO, RITA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 764 483 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

Catalizadores de metales de base que contienen cobre y manganeso para la oxidación de monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles

5 La presente invención se refiere a un método y una composición de catalizador para el tratamiento de emisiones procedentes de procesos industriales y comerciales.

La oxidación catalítica se usa de manera amplia para controlar las emisiones de monóxido de carbono (CO en inglés) y compuestos orgánicos volátiles (VOC en inglés) procedentes de procesos industriales. La mayoría de los catalizadores son metales nobles soportados debido a su alta actividad catalítica, buena estabilidad térmica y excelente resistencia al envenenamiento químico. En las aplicaciones que requieren un gran volumen de catalizadores, el uso de catalizadores de oxidación de metales nobles requiere una gran cantidad de inversión de capital de metales nobles. Por ejemplo, una unidad típica para la oxidación catalítica del gas de cola en el proceso de ácido tereftálico purificado (PTA en inglés) necesita 8,5 m³ (300 pies³) de catalizadores de metales nobles con una carga de 1,77 g/l (50 g/pie³) de platino (Pt) y 1,06 g/l (30 g/pie³) de paladio (Pd), lo que requeriría aproximadamente 13,66 kg (482 onzas) de Pt y 8,19 kg (289 onzas) de Pd. Por lo tanto, existe un fuerte deseo de desarrollar catalizadores alternativos que tengan una actividad y durabilidad al menos comparables a los catalizadores de metales nobles.

De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona un método de oxidación de monóxido de carbono (CO) y bromuro de metilo en un gas que también contiene vapor de agua, método que comprende la etapa de: poner en contacto el gas con una composición de catalizador que comprende al menos un promotor de metal de base y al menos un catalizador de metal de base soportado sobre un material de soporte de óxido que comprende alúmina y CeZrO₂ o TiZrO₂, en donde el al menos un promotor del catalizador de metal de base es manganeso (Mn), en donde el al menos un catalizador de metal de base es cobre (Cu), en donde dicha composición de catalizador está libre de grupo platino.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención proporciona un artículo de catalizador para la oxidación de monóxido de carbono (CO) y bromuro de metilo en un gas que también contiene vapor de agua, composición de catalizador que comprende al menos un promotor de metal de base y al menos un catalizador de metal de base soportado sobre un material de soporte de óxido que comprende alúmina y CeZrO₂ o TiZrO₂, en donde el al menos un promotor del catalizador de metal de base es manganeso (Mn), en donde el al menos un catalizador de metal de base es cobre (Cu) y en donde dicha composición de catalizador está libre de metales de grupo platino.

30 La invención se puede comprender a partir de la siguiente descripción detallada cuando se lee en relación con los dibujos adjuntos. En los dibujos, se incluyen las siguientes figuras:

la Figura 1a es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de bromuro de metilo en temperaturas y condiciones de salida que simulan un gas de cola de proceso de producción de PTA para un catalizador basado en cobre de acuerdo con una realización de la presente invención, en comparación con un catalizador basado en metal de grupo platino;

la Figura 1b es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de benceno en temperaturas y condiciones de salida que simulan un gas de cola de proceso de producción de PTA para un catalizador basado en cobre de acuerdo con una realización de la presente invención, en comparación con un catalizador basado en metal de grupo platino;

40 la Figura 2a es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de bromuro de metilo en temperaturas y condiciones que simulan un gas de cola de proceso de producción de PTA para materiales de soporte de acuerdo con diferentes realizaciones;

la Figura 2b es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de benceno en temperaturas y condiciones que simulan un gas de cola de proceso de producción de PTA para materiales de soporte de acuerdo con diferentes realizaciones;

la Figura 2c es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de monóxido de carbono en temperaturas y condiciones que simulan un gas de cola de proceso de producción de PTA para materiales de soporte de acuerdo con diferentes realizaciones;

50 la Figura 3 es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de metanol en temperaturas para un catalizador basado en cobre de acuerdo con una realización de la presente invención frente a un catalizador basado en metal de grupo platino;

la Figura 4 es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de metil etil cetona en temperaturas y condiciones para un catalizador basado en cobre de acuerdo con una realización de la presente invención frente a un catalizador basado en metal de grupo platino;

5 la Figura 5 es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de butano para un catalizador basado en cobre de acuerdo con una realización de la presente invención frente a un catalizador basado en metal de grupo platino;

la Figura 6 es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de buteno para un catalizador basado en cobre de acuerdo con una realización de la presente invención frente a un catalizador basado en metal de grupo platino;

10 la Figura 7a es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de bromuro de metilo para realizaciones de la composición de catalizador que comprende cobre, hierro, cobalto y níquel, respectivamente, como catalizador de metal de base; y

la Figura 7b es un gráfico que ilustra el porcentaje de conversión de benceno para realizaciones de una composición de catalizador que comprende cobre, hierro, cobalto y níquel, respectivamente, como catalizador de metal de base.

15 Los aspectos de la presente invención incluyen métodos para la oxidación y composiciones de catalizador para la oxidación de monóxido de carbono (CO) y el bromuro de metilo de compuestos orgánicos volátiles (VOC). La oxidación catalítica se usa de manera amplia para controlar las emisiones de VOC y CO procedentes de procesos industriales y comerciales. Un método para la oxidación de monóxido de carbono (CO) y compuestos orgánicos volátiles (VOC), incluyendo bromuro de metilo, usa un catalizador de acuerdo con el segundo aspecto de la invención en contacto con un gas que contiene al menos vapor de agua, CO y VOC, incluyendo bromuro de metilo. El gas puede incluir VOC, 20 tales como hidrocarburos saturados e insaturados, hidrocarburos aromáticos, derivados polihalogenados de los mismos, tales como halocarburos, dioxinas e hidrocarburos que contienen uno o más átomos de azufre, oxígeno, nitrógeno, fósforo o bromo. El gas se puede emitir a partir de un proceso industrial o comercial. De acuerdo con una realización, el gas puede ser el gas de cola de un proceso para la producción de ácido tereftálico purificado (PTA).

25 En un proceso comercial para la producción de PTA, el ácido tereftálico se puede producir mediante la oxidación de p-xileno mediante oxígeno usando ácido acético como disolvente. Esto se puede producir en presencia de un catalizador, tal como cobalto-manganeso, usando un promotor de bromuro. El producto se puede purificar mediante la hidrogenación, mientras está en una solución de agua, y, a continuación, se puede enfriar. El gas de cola en un proceso de ácido tereftálico purificado (PTA) puede comprender oxígeno, nitrógeno, óxidos de nitrógeno, bromuro de metilo, benceno, metano, monóxido de carbono, acetato de metilo y agua. De manera específica, un proceso típico de 30 PTA puede incluir 30 partes por millón (ppm) de bromuro de metilo, 10 ppm de benceno, 100 ppm de metano, 1.000 ppm de monóxido de carbono, 500 ppm de acetato de metilo, el 1,5 % en moles de agua, el 4 % en moles de oxígeno y el resto nitrógeno. Además de los constituyentes enumerados anteriormente, un catalizador de acuerdo con una realización de la presente invención también puede oxidar y convertir otros compuestos orgánicos volátiles, tales como metil etil cetona, metanol, butano o buteno.

35 Los procesos de PTA pueden tener aproximadamente el 2 % en moles de vapor/agua. El catalizador y el soporte deben ser estables y capaces de funcionar de manera eficaz en un entorno con humedad. Determinados catalizadores y soportes, tales como las zeolitas, se sabe que se degradan en condiciones hidrotérmicas, en especial, durante un período de tiempo. Sin embargo, las composiciones de catalizador de la presente invención son capaces de resistir y trabajar de manera eficaz en un gas que contiene vapor de agua, por ejemplo, del 1,5 % en moles al 5 % en moles de 40 humedad a una temperatura mayor de aproximadamente 400 °C o, como alternativa, de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 400 °C, de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 325 °C, de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 300 °C, de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 250 °C o, como alternativa, menor de aproximadamente 325 °C, menor de aproximadamente 300 °C o menor de aproximadamente 250 °C.

45 Cuando el gas, tal como un gas de cola procedente de PTA, que contiene vapor de agua, CO y VOC, incluyendo bromuro de metilo, se pone en contacto con una composición de catalizador de acuerdo con realizaciones de la presente invención, el monóxido de carbono (CO) y los compuestos orgánicos volátiles (VOC), incluyendo bromuro de metilo, se oxidan. El efluente del proceso se puede calentar previamente y hacerse pasar a través de un lecho de catalizador en presencia de exceso de oxígeno y los componentes contaminantes en la corriente se oxidan a dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O) y bromuro de hidrógeno. El bromuro de hidrógeno procedente de la corriente abajo del 50 catalizador se puede retirar fácilmente del efluente haciendo pasar el gas a través de un depurador cáustico, retirando, por tanto, los contaminantes procedentes del efluente antes de emitir el vapor de escape a la atmósfera. Se ha demostrado que las realizaciones de la presente invención convierten bromuro de metilo, benceno y monóxido de carbono al menos tan eficazmente como e incluso más eficazmente que los catalizadores de metales de grupo platino comparables, tal como se muestra, por ejemplo, en las Figuras 1a y 1b.

55 Cuando el gas contenía otros VOC, tales como metanol, metil etil cetona, butano o buteno, los catalizadores de metales

de base de acuerdo con las realizaciones de la presente invención también fueron capaces de lograr conversiones comparables, como el catalizador de referencia de metal de grupo platino, siempre que la temperatura del lecho del catalizador alcanzara un determinado nivel, tal como se muestra, por ejemplo, en las Figuras 3-6.

La composición de catalizador comprende al menos un catalizador de metal de base. El al menos un catalizador de metal de base es cobre (Cu). El descubrimiento del al menos un catalizador de metal de base soportado sobre los soportes (descritos a continuación en el presente documento) y promovido con al menos un promotor de metal de base, manganeso, elimina la necesidad de metales nobles. El catalizador de metal de base se puede añadir en forma de nitrato o acetato. En particular, el cobre, por ejemplo, en forma de nitrato de cobre, se puede impregnar con un soporte o recubrir con una pella o monolito. Los catalizadores de la presente invención demuestran una actividad (por ejemplo, estos son catalizadores altamente activos) y durabilidad superiores, en comparación con los catalizadores de metales nobles comerciales actuales. En el control de emisiones de gases de cola de PTA, estos catalizadores son capaces de convertir CO y VOC, incluyendo bromuro de metilo, a temperaturas más bajas, mejor que los catalizadores de PGM a temperaturas comparables. Estos catalizadores también presentan una durabilidad y longevidad superiores.

La composición de catalizador comprende al menos un promotor de metal de base. Tal como se usa en el presente documento, los términos "promotor" o "promovido" se entiende que significan una sustancia que, cuando se añade a un catalizador, aumenta la actividad del catalizador. El al menos un promotor del catalizador de metal de base es manganeso (Mn). Se puede añadir el al menos un promotor del catalizador de metal de base, por ejemplo, en forma de nitrato en solución o acetato. Por ejemplo, el Mn se puede añadir en forma de nitrato de Mn. El al menos un promotor del catalizador de metal de base y al menos un catalizador de metal de base, cobre, se pueden impregnar de una solución acuosa sobre el material o los materiales de soporte de óxido, se pueden añadir a un recubrimiento por inmersión que comprende el material o los materiales de soporte de óxido o se pueden impregnar en un soporte previamente recubierto con el recubrimiento por inmersión.

Sin desear quedar ligados a una teoría particular, se cree que, mediante el uso de la combinación de Cu y Mn como componentes catalíticos activos soportados sobre el al menos un material de soporte de óxido, el Cu y el Mn proporcionan una actividad aumentada del catalizador y el Mn puede mejorar aún más la durabilidad del catalizador. De manera adicional y significativa, el Mn parece proporcionar una actividad catalítica mejorada a temperaturas reducidas. Con referencia a las Figuras 1a y 1b, el catalizador de Cu:Mn muestra una excelente conversión de VOC a temperaturas reducidas, por ejemplo, a menos de 325 °C.

El al menos un promotor de metal de base y el al menos un catalizador de metal de base se soportan sobre un material de soporte de óxido. Los materiales de soporte de óxido comprenden alúmina (Al_2O_3) y s óxidos mixtos de CeZrO_2 u óxidos mixtos de TiZrO_2 . El material de soporte de óxido no solo puede cumplir una función de soporte, sino que también puede cumplir una función de aglutinante. Por ejemplo, la alúmina puede actuar como soporte y aglutinante en un óxido mixto de alúmina y CeZrO_2 . El material de soporte de óxido puede estar en suspensión o, si hay más de uno, los materiales de soporte de óxido pueden estar en suspensión en conjunto con el agua para formar un recubrimiento por inmersión.

El material de soporte de óxido también se puede estabilizar. Los estabilizadores se pueden seleccionar de circonio (Zr), lantano (La), aluminio (Al), itrio (Y), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), un óxido del mismo, un óxido compuesto u óxido mixto de dos o más cualesquiera de los mismos o al menos un metal alcalinotérreo, por ejemplo, bario (Ba). Si se estabiliza cada material de soporte de óxido, los estabilizadores pueden ser iguales o diferentes. En los casos en los que el material de soporte de óxido es Al_2O_3 , este puede ser alfa-, gamma-, beta-, delta- o theta- Al_2O_3 , por ejemplo. De acuerdo con una realización, el material de soporte de óxido es Al_2O_3 estabilizado con La y CeO_2 estabilizado con Zr. En otra realización, el material de soporte comprende el 20 % en moles de Al_2O_3 estabilizado con La y el 80 % en moles de CeO_2 estabilizado con Zr. De acuerdo con otra realización, el material de soporte comprende Ce y Zr presentes en aproximadamente una relación molar de 1:1. Por ejemplo, en un CeO_2 estabilizado con Zr mixto, habría aproximadamente el 50 % de Ce y aproximadamente el 50 % de Zr. De manera más particular, el material de soporte puede comprender Ce y Zr en exactamente una relación molar de 1:1.

En la preparación de una composición de catalizador que comprende al menos un promotor de metal de base y al menos un catalizador de metal de base soportado sobre un material de soporte de óxido, se puede usar el siguiente método. Se puede preparar un recubrimiento por inmersión. Un soporte de material de soporte de óxido se puede moler o no. Si se muele, el material o los materiales de soporte de óxido se pueden moler hasta un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 20 μm o, más particularmente, en un intervalo de menos de 15 μm . El material o los materiales de soporte de óxido se pueden formar en una suspensión usando agua. El recubrimiento por inmersión se puede aplicar a un sustrato, por ejemplo, en múltiples pasadas o recubrimientos. El soporte se puede impregnar a continuación con una solución acuosa de al menos un catalizador de metal de base, por ejemplo, cobre, y al menos un promotor de metal de base, por ejemplo, manganeso. La solución acuosa puede incluir nitrato de cobre y nitrato de manganeso. Como alternativa, una sal, tal como una sal de manganeso o sal de cobre, se puede añadir directamente al recubrimiento por inmersión antes de la aplicación.

Un aspecto ventajoso de la presente invención es que el catalizador puede funcionar de manera eficaz en ausencia

de metales preciosos y, en determinadas realizaciones, puede funcionar de manera incluso más eficaz que los catalizadores convencionales que contienen metales preciosos. Por consiguiente, la composición del catalizador está libre de metal de grupo platino (PGM en inglés). Por ejemplo, los catalizadores basados en Cu, en realizaciones de la presente invención, mostraron una conversión sorprendentemente eficaz de CO y VOC, incluyendo bromuro de metilo, sin usar ningún metal de grupo platino. De hecho, en determinadas realizaciones, los catalizadores basados en Cu tuvieron mejor actividad y mejor durabilidad que los catalizadores de PGM. A continuación, con referencia a las Figuras 1a y 1b, se ha demostrado que los catalizadores basados en cobre demuestran una actividad superior, en comparación con el catalizador de platino/paladio comercial. Esta reducción en la cantidad de metales preciosos en el catalizador debería dar como resultado ahorros de costes significativos en la producción de las composiciones de catalizador.

- 10 De acuerdo con otra realización del segundo aspecto de la presente invención, una composición de catalizador para la oxidación de monóxido de carbono (CO) y compuestos orgánicos volátiles (VOC), incluyendo bromuro de metilo, consiste esencialmente en al menos un promotor de metal de base (tal como se ha definido anteriormente en el presente documento) y al menos un catalizador de metal de base (tal como se ha definido anteriormente en el presente documento) soportado sobre un material de soporte de óxido que comprende alúmina y CeZrO_2 o TiZrO_2 . La expresión "consistir esencialmente en" se entiende que excluye determinados sustituyentes diferentes no reivindicados, tales como los metales de grupo platino.

- 20 La composición de catalizador se puede soportar sobre un material de sustrato sustancialmente inerte, tal como se conoce, en general, en la técnica. El sustrato puede ser de cualquier forma generalmente adecuada. Por ejemplo, el sustrato puede comprender un flujo a través del monolito, tal como una estructura de cerámica o panel, o el sustrato puede estar en forma de espumas o el sustrato puede estar en forma de pellas, partículas de lecho fluidizado, o puede comprender partículas, tales como esferas o segmentos extruidos cortos. El catalizador se puede recubrir sobre sustratos o los catalizadores se pueden extruir para formar pellas o perlas autosoportadas. Tal como se conoce en la técnica, un catalizador, por ejemplo, un catalizador de pellas, se puede reponer y reemplazar según sea necesario y según se use.

- 25 La presente invención proporciona una composición de catalizador para la oxidación de, por ejemplo, emisiones de CO, hidrocarburos, halocarburos y VOC a menudo emitidas a partir de una diversidad de procesos industriales y comerciales. El catalizador se puede colocar en un dispositivo de oxidación adecuado en el que se puedan controlar las temperaturas y los caudales. A medida que una corriente de efluente que contiene, por ejemplo, agua, CO y VOC, entra en contacto con el catalizador, los componentes del efluente se convierten, en general, en CO_2 , H_2O , y en el caso de los halocarburos, en haloácido o gas de halógeno.

- 30 Se entiende que las composiciones de catalizador se pueden utilizar en un amplio intervalo de temperaturas encontradas, de manera típica, en el vapor de escape procedente de procesos industriales, comerciales y generadores de energía. El catalizador, los materiales de soporte de óxido y el soporte deben ser estables en este amplio intervalo de temperatura y, de manera específica, a altas temperaturas de gas. Tal como se ha analizado anteriormente, la composición también debe ser estable y capaz de funcionar de manera eficaz en un gas que contenga vapor de agua. Las composiciones de catalizador de la presente invención pueden resistir y trabajar de manera eficaz en estos entornos, por ejemplo, tal como se encuentra de manera típica en un gas de cola de proceso de producción de PTA.

- 40 Las composiciones de acuerdo con las realizaciones de la presente invención también han demostrado ser extremadamente duraderas incluso después de semanas de curado. El curado puede incluir, por ejemplo, exposiciones prolongadas a altas temperaturas, humedad y exposición a COV. Un entorno de curado representativo puede incluir una temperatura de aproximadamente 500°C con aproximadamente el 1,5 % en moles de contenido de humedad y 100 ppm de bromuro de metilo. El catalizador se puede curar desde 2 semanas hasta más de 35 semanas. Con referencia, de nuevo, a las Figuras 1a y 1b, resulta evidente que los catalizadores basados en Cu en las realizaciones de la presente invención fueron más activos que los catalizadores basados en PGM comparables incluso después de un curado significativo.

Ejemplos

Aunque la invención se ilustra y describe en el presente documento con referencia a realizaciones específicas, la invención no pretende limitarse a los detalles mostrados. Más bien, se pueden realizar diversas modificaciones en los detalles dentro del alcance e intervalo de equivalentes de las reivindicaciones y sin apartarse de la invención.

50 EJEMPLO 1 (no de acuerdo con la invención)

- Un óxido, alúmina, se molió hasta un tamaño de partícula nominal de menos de 15 micrómetros (μm) para formar una suspensión. La suspensión se recubrió por inmersión sobre un sustrato monolítico de cerámica con 62 celdas por cm cuadrado (400 celdas por pulgada cuadrada) para lograr una carga de $0,16\text{ gcm}^{-3}$ (2,75 gramos por pulgada cúbica) del sustrato. El bloque se secó a 60°C y se coció a 500°C . Posteriormente, el bloque se impregnó con una mezcla de solución acuosa de nitrato de Cu y nitrato de Mn. Las cargas diana fueron $0,0134\text{ gcm}^{-3}$ (0,22 gramos pulgada⁻³)

de CuO y 0,0275 gcm⁻³ (0,45 gramos pulgada⁻³) de MnO del sustrato. El bloque se secó a 60 °C y se coció a 500 °C durante 2 horas.

EJEMPLO 2

Una alúmina estabilizada con La y un óxido mixto de CeZrO₂ se molieron por separado hasta un tamaño de partícula nominal de <15 micrómetros (µm) para formar suspensiones. Estas dos suspensiones se mezclaron entre sí para formar un recubrimiento por inmersión que contenía el 20 % en moles de alúmina estabilizada con La y el 80 % en moles de óxido mixto de CeZrO₂. El recubrimiento por inmersión se recubrió sobre un sustrato monolítico de cerámica con 62 celdas por cm cuadrado (400 celdas por pulgada cuadrada) para lograr una carga de 0,16 gcm⁻³ (2,75 gramos por pulgada cúbica) del sustrato. Después de secarse y cocerse, el bloque se impregnó con Cu y Mn siguiendo los procedimientos enumerados anteriormente en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 3

Este ejemplo fue igual que el Ejemplo 2, excepto en que se usó óxido mixto de TiZrO₂ para reemplazar el óxido mixto de CeZrO₂.

EJEMPLO 4 (no de acuerdo con la invención)

Este ejemplo fue igual que el Ejemplo 2, excepto en que se usó óxido mixto de TiSiO₂ para reemplazar el óxido mixto de CeZrO₂.

EJEMPLO 5 (no de acuerdo con la invención)

Este ejemplo fue igual que el Ejemplo 2, excepto en que se usó óxido mixto de TiAlO_x para reemplazar el óxido mixto de CeZrO₂.

EJEMPLO 6

En esta realización, un primer óxido, alúmina estabilizada con La, se molió hasta un tamaño de partícula nominal de <15 micrómetros (µm). Un segundo óxido, óxido mixto de CeZrO₂, se molió por separado hasta un tamaño de partícula nominal de <15 micrómetros (µm). Los óxidos molidos por separado se mezclaron y se suspendieron. Se añadieron cristales de acetato de Mn y se mezclaron hasta que estos se disolvieron por completo para formar un recubrimiento por inmersión uniforme. El recubrimiento por inmersión final contenía el 17 % en moles de alúmina estabilizada con La, el 69 % en moles de óxido mixto de CeZrO₂ y el 14 % en moles de MnO. El recubrimiento por inmersión se aplicó a sustratos monolíticos con 62 celdas por cm cuadrado (400 celdas por pulgada cuadrada) para lograr una carga de 0,195 gcm⁻³ (3,20 gramos por pulgada cúbica) del sustrato. El bloque se secó a 60 °C y se coció a 500 °C. Posteriormente, El bloque se impregnó con una solución acuosa de nitrato de Cu para lograr una carga de Cu de 0,0134 gcm⁻³ (0,22 gramos pulgada⁻³) de CuO del sustrato. El bloque se secó a 60 °C y se coció a 500 °C durante 2 horas.

EJEMPLO 7

En esta realización, un primer óxido, alúmina estabilizada con La, se molió hasta un tamaño de partícula nominal de <15 micrómetros (µm). Un segundo óxido, óxido mixto de CeZrO₂, se molió por separado hasta un tamaño de partícula nominal de <15 micrómetros (µm). Los óxidos molidos por separado se mezclaron y se suspendieron. Se añadieron cristales de acetato de Mn y se mezclaron hasta que estos se disolvieron por completo para formar una suspensión uniforme. Posteriormente, se añadieron cristales de acetato de Cu a la suspensión anterior y se mezclaron hasta que estos se disolvieron por completo para formar un recubrimiento por inmersión uniforme. El recubrimiento por inmersión final contenía el 16 % en moles de alúmina estabilizada con La, el 64 % en moles de óxido mixto de CeZrO₂, el 13 % en moles de MnO y el 7 % en moles de CuO. El recubrimiento por inmersión se aplicó a sustratos monolíticos con 400 celdas por pulgada cuadrada para lograr una carga de 0,209 gcm⁻³ (3,42 gramos por pulgada cúbica) del sustrato. El bloque se secó a 60 °C y se coció a 500 °C durante 2 horas.

EJEMPLO 8

A continuación, con referencia a las Figuras 1a y 1b, se preparó un catalizador basado en Cu que contenía Cu soportado sobre óxidos de Al₂O₃ y CeZrO₂ promovido con Mn, de manera similar al Ejemplo 2 o al Ejemplo 6. La composición no contenía metales de grupo platino. Un catalizador de Pt_{1,77}Pd_{1,06} comercial (Pt₅₀Pd₃₀) (Pt 1,77 g/l (50 g/pie³) y Pd 1,06 g/l (30 g/pie³)) se usó como ejemplo comparativo (1,77:1,06:0/2,83 (50:30:0/80)). Las relaciones son de Pt:Pd:Rh y el valor después de la relación es la carga total de PGM en g/l (g pie⁻³).

Las Figuras 1a y 1b ilustran el porcentaje de conversión de bromuro de metilo y conversión de benceno, respectivamente, en temperaturas y condiciones de salida que simulan un gas de cola de proceso de producción de PTA para el catalizador basado en cobre, en comparación con el catalizador basado en metal de grupo platino.

Las condiciones de ensayo simularon las condiciones en un gas de cola de proceso de producción de PTA, donde la velocidad espacial horaria de gas (GHSV en inglés) equivalía a 25.000 h^{-1} , la caída de presión equivalía a $1,03 \times 10^6 \text{ Pa}$ (150 psig) y la mezcla de gases comprendía 30 ppm de bromuro de metilo, 10 ppm de benceno, 100 ppm de metano, 1.000 ppm de CO, 500 ppm de acetato de metilo, el 1,5 % en moles de H_2O , el 4,0 % en moles de O_2 y N_2 como resto. Las condiciones de curado fueron a 550°C con el 1,5 % en moles de agua, 100 ppm de bromuro de metilo y aire como resto durante 2 semanas, 34 semanas y 35 semanas, respectivamente, tal como se indica en las Figuras 1a y 1b.

Tal como se muestra de manera clara en las Figuras 1a y 1b, el catalizador basado en Cu mostró una actividad superior al catalizador de Pt_{1,77}Pd_{1,06} comercial (Pt₅₀Pd₃₀) tanto para los catalizadores más nuevos (de 2 semanas de curado) como después de un largo período de curado (de 34 o 35 semanas). Por consiguiente, las composiciones parecen ser extremadamente duraderas y mantienen su actividad incluso después de semanas de curado.

15 EJEMPLO 9

A continuación, con referencia a la Figuras 2a, 2b y 2c, se preparó un catalizador basado en Cu que contenía Cu soportado sobre Al_2O_3 solo o con otros óxidos identificados y promovido con Mn. Estos catalizadores basados en Cu no contenían metales de grupo platino. Las Figuras 2a, 2b y 2c ilustran el porcentaje de conversión de bromuro de metilo, conversión de benceno y conversión de CO, respectivamente, en temperaturas y condiciones que simulan un gas de cola de proceso de producción de PTA para los diferentes materiales de soporte. Los materiales de soporte incluían (1) Al_2O_3 solamente; (2) el 20 % en moles de Al_2O_3 + 80 % en moles de óxido mixto de CeZrO_2 ; (3) el 20 % en moles de Al_2O_3 + el 80 % en moles de óxido mixto de TiZrO_2 ; (4) el 20 % en moles de Al_2O_3 + el 80 % en moles de óxido mixto de TiSiO_2 ; y (5) el 20 % en moles de Al_2O_3 + el 80 % en moles de óxido mixto de TiAlO_x .

Las condiciones de ensayo simularon las condiciones en un gas de cola de proceso de producción de PTA, donde la GHSV equivalía a 25.000 h^{-1} , la caída de presión equivalía a $1,03 \times 10^6 \text{ Pa}$ (150 psig) y la mezcla de gases comprendía 30 ppm de bromuro de metilo, 10 ppm de benceno, 100 ppm de metano, 1.000 ppm de CO, 500 ppm de acetato de metilo, el 1,5 % en moles de H_2O , el 4,0 % en moles de O_2 y N_2 como resto. Las condiciones de curado fueron a 550°C con el 1,5 % de agua, 100 ppm de bromuro de metilo y aire como resto durante 2 semanas.

Tal como se puede observar de manera clara en las Figuras 2a, 2b y 2c, todos los óxidos identificados mostraron buena actividad catalítica de Cu:Mn soportados sobre los óxidos. Por consiguiente, los Cu:Mn soportados sobre materiales de soporte de óxido son eficaces en un amplio intervalo de temperaturas. También resulta evidente que la actividad catalítica de Cu:Mn soportados sobre el soporte de Al_2O_3 + CeZrO_2 fue el catalizador más activo.

EJEMPLO 10

A continuación, con referencia a la Figura 3, se preparó un catalizador basado en Cu que contenía Cu soportado sobre óxidos de Al_2O_3 y CeZrO_2 promovido con Mn. El catalizador basado en Cu no contenía metales de grupo platino. Se usó un catalizador basado en platino comercial como ejemplo comparativo. La Figura 3 ilustra el porcentaje de conversión de metanol en función de las temperaturas de salida para el catalizador basado en cobre, en comparación con un catalizador basado en metal de grupo platino.

En la Figura 3, las condiciones de ensayo incluían una GHSV igual a 50.000 h^{-1} y la mezcla de gases comprendía 1.000 ppm de metanol, 1.000 ppm de CO, el 5 % en moles de H_2O , el 15 % en moles de O_2 y N_2 como resto. Tal como se muestra de manera clara en la Figura 3, cuando la temperatura alcanza los 300°C , el catalizador de Cu:Mn puede lograr una conversión de metanol al 100 %.

EJEMPLO 11

A continuación, con referencia a la Figura 4, se preparó un catalizador basado en Cu que contenía Cu soportado sobre óxidos de Al_2O_3 y CeZrO_2 promovido con Mn. El catalizador basado en Cu no contenía metales de grupo platino. Se usó un catalizador basado en platino comercial como ejemplo comparativo. La Figura 4 ilustra el porcentaje de conversión de metil etil cetona (MEK en inglés) en función de las temperaturas de salida para el catalizador basado en cobre, en comparación con un catalizador basado en metal de grupo platino.

En la Figura 4, las condiciones de ensayo incluían una GHSV igual a 50.000 h^{-1} y la mezcla de gases comprendía 250 ppm de metil etil cetona, 1.000 ppm de CO, el 5 % en moles de H_2O , el 15 % en moles de O_2 y N_2 como resto. Tal como se puede observar en la Figura 4, cuando la temperatura alcanza los 300°C , el catalizador de Cu:Mn es comparable al catalizador de referencia basado en platino porque ambos lograron una conversión de

aproximadamente el 100 % de MEK. Por consiguiente, los catalizadores basados en Cu de la presente invención mostraron una conversión sorprendentemente eficaz de MEK sin usar ningún metal de grupo platino.

EJEMPLO 12

5 A continuación, con referencia a la Figura 5, se preparó un catalizador basado en Cu que contenía Cu soportado sobre óxidos de Al_2O_3 y CeZrO_2 promovido con Mn. El catalizador basado en Cu no contenía metales de grupo platino. Se usó un catalizador basado en platino comercial como ejemplo comparativo. La Figura 5 ilustra el porcentaje de conversión de butano para el catalizador basado en cobre, en comparación con un catalizador basado en metal de grupo platino.

10 En la Figura 5, las condiciones de ensayo incluían una GHSV igual a 50.000 h^{-1} y la mezcla de gases comprendía 250 ppm de butano, 1.000 ppm de CO, el 5 % en moles de H_2O , el 15 % en moles de O_2 y N_2 como resto. Tal como se muestra en la Figura 5, el catalizador de Cu:Mn se realizó de manera comparable al catalizador basado en platino. Por consiguiente, el al menos un catalizador de metal de base, por ejemplo, los catalizadores basados en Cu, de la presente invención mostraron una conversión eficaz de butano sin usar ningún metal de grupo platino.

EJEMPLO 13

15 A continuación, con referencia a la Figura 6, se preparó un catalizador basado en Cu que contenía Cu soportado sobre óxidos de Al_2O_3 y CeZrO_2 promovido con Mn. El catalizador basado en Cu no contenía metales de grupo platino. Se usó un catalizador basado en platino comercial como ejemplo comparativo. La Figura 6 ilustra el porcentaje de conversión de buteno para el catalizador basado en cobre, en comparación con un catalizador basado en metal de grupo platino.

20 En la Figura 6, las condiciones de ensayo incluían una GHSV igual a 50.000 h^{-1} y la mezcla de gases comprendía 250 ppm de buteno, 1.000 ppm de CO, el 5 % en moles de H_2O , el 15 % en moles de O_2 y N_2 como resto. Tal como se puede observar en la Figura 6, el catalizador de Cu:Mn no funcionó tan eficazmente como el catalizador basado en platino, pero este mantuvo una buena actividad al convertir el buteno a temperaturas más altas, en especial, por encima de 300°C .

EJEMPLO 14

Este ejemplo fue igual que el Ejemplo 2, excepto en que se usaron nitrato de hierro, nitrato de cobalto y nitrato de níquel para reemplazar el nitrato de cobre en cada caso. En particular, una alúmina estabilizada con La y un óxido mixto de CeZrO_2 se molieron por separado hasta un tamaño de partícula nominal de $<15 \text{ micrómetros } (\mu\text{m})$ para formar suspensiones. Estas dos suspensiones se mezclaron entre sí para formar un recubrimiento por inmersión que contenía el 20 % en moles de alúmina estabilizada con La y el 80 % en moles de óxido mixto de CeZrO_2 . El recubrimiento por inmersión se recubrió sobre un sustrato monolítico de cerámica con 62 celdas por cm^2 (400 celdas por pulgada cuadrada) para lograr una carga de $0,16 \text{ gcm}^{-3}$ (2,75 gramos por pulgada cúbica) del sustrato. Después de secarse y cocerse el bloque, el bloque se impregnó con una mezcla de solución acuosa de nitrato de Cu (o se sustituye el nitrato de Fe, nitrato de Co o nitrato de Ni, respectivamente) y nitrato de Mn siguiendo los procedimientos enumerados anteriormente en el Ejemplo 1.

40 A continuación, con referencia a las Figuras 7a y 7b, la Figura 7a ilustra el porcentaje de conversión de bromuro de metilo para catalizadores con el promotor de metal de base y el catalizador de metal de base de cobre, hierro, cobalto o níquel, respectivamente. La Figura 7B ilustra el porcentaje de conversión de benceno para catalizadores con el promotor de metal de base y el catalizador de metal de base de cobre, hierro, cobalto o níquel, respectivamente. Aunque resulta evidente que el catalizador basado en cobre demostró la mejor actividad en la conversión del bromuro de metilo y el benceno, los catalizadores basados en hierro, cobalto y níquel también mantienen una buena actividad en la conversión del bromuro de metilo y el benceno.

Aunque las realizaciones preferidas de la invención se han mostrado y descrito en el presente documento, se entenderá que tales realizaciones se proporcionan solo a modo de ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador para la oxidación de monóxido de carbono (CO) y compuestos orgánicos volátiles (VOC), comprendiendo dicha composición al menos un promotor de metal de base y al menos un catalizador de metal de base soportado sobre un material de soporte de óxido que comprende alúmina y CeZrO_2 o TiZrO_2 , en donde dichos
5 VOC comprenden bromuro de metilo;
en donde dicho al menos un catalizador de metal de base es cobre (Cu);
en donde dicho al menos un promotor de metal de base es manganeso (Mn); y
en donde dicha composición de catalizador está libre de metales de grupo platino (PGM).
2. El catalizador de la reivindicación 1, en donde dicho material de soporte de óxido comprende Al_2O_3 estabilizado con
10 lantano (La).
3. El catalizador de la reivindicación 1 o 2, en donde dicho material de soporte de óxido comprende Ce y Zr presentes en una relación molar de 1:1.
4. Un método para la oxidación de monóxido de carbono (CO) y compuestos orgánicos volátiles (VOC), en donde
15 dichos VOC comprenden bromuro de metilo, que comprende la etapa de:
poner en contacto un gas que contiene vapor de agua y dichos CO y VOC con una composición de catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
5. El método de la reivindicación 4, en donde dicho contacto se produce a una temperatura de menos de 325 °C.
6. El método de la reivindicación 4, en donde dicho contacto se produce a una temperatura de menos de 300 °C.
7. El método de la reivindicación 4, en donde dicho contacto se produce a una temperatura de menos de 250 °C.
- 20 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en donde dicho gas es un gas de cola de un proceso para la producción de ácido tereftálico purificado.

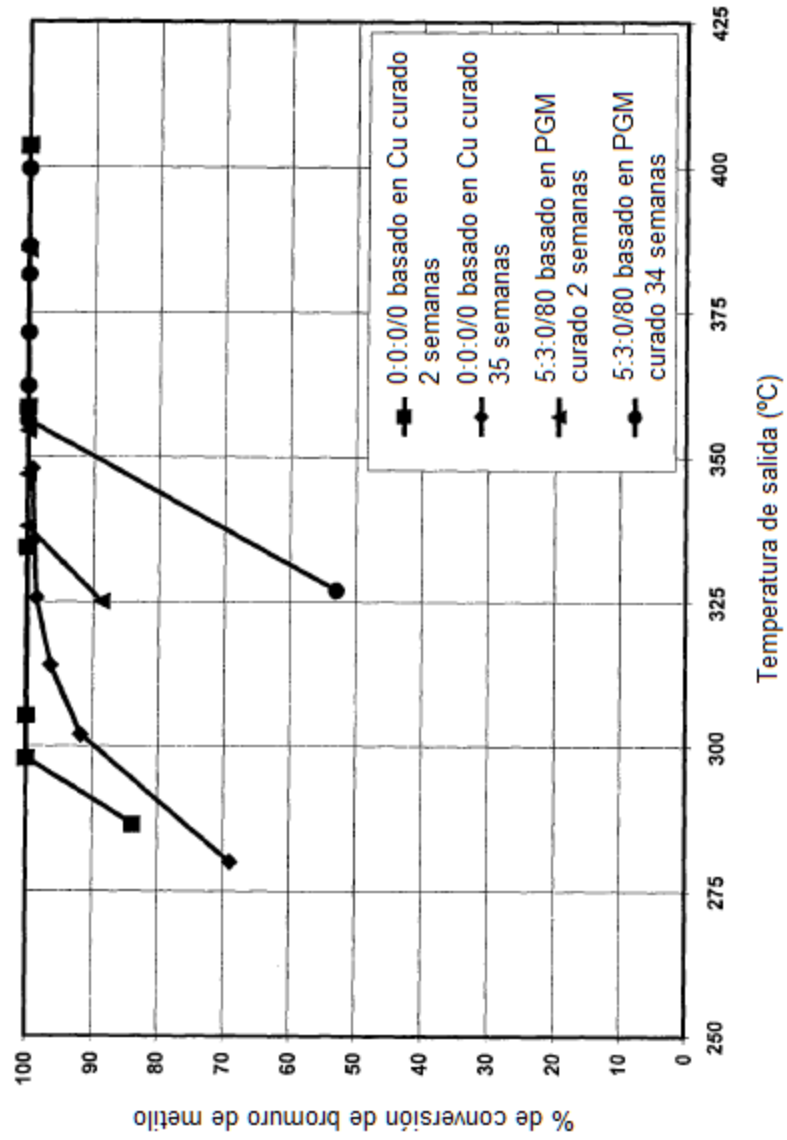


Figura 1a

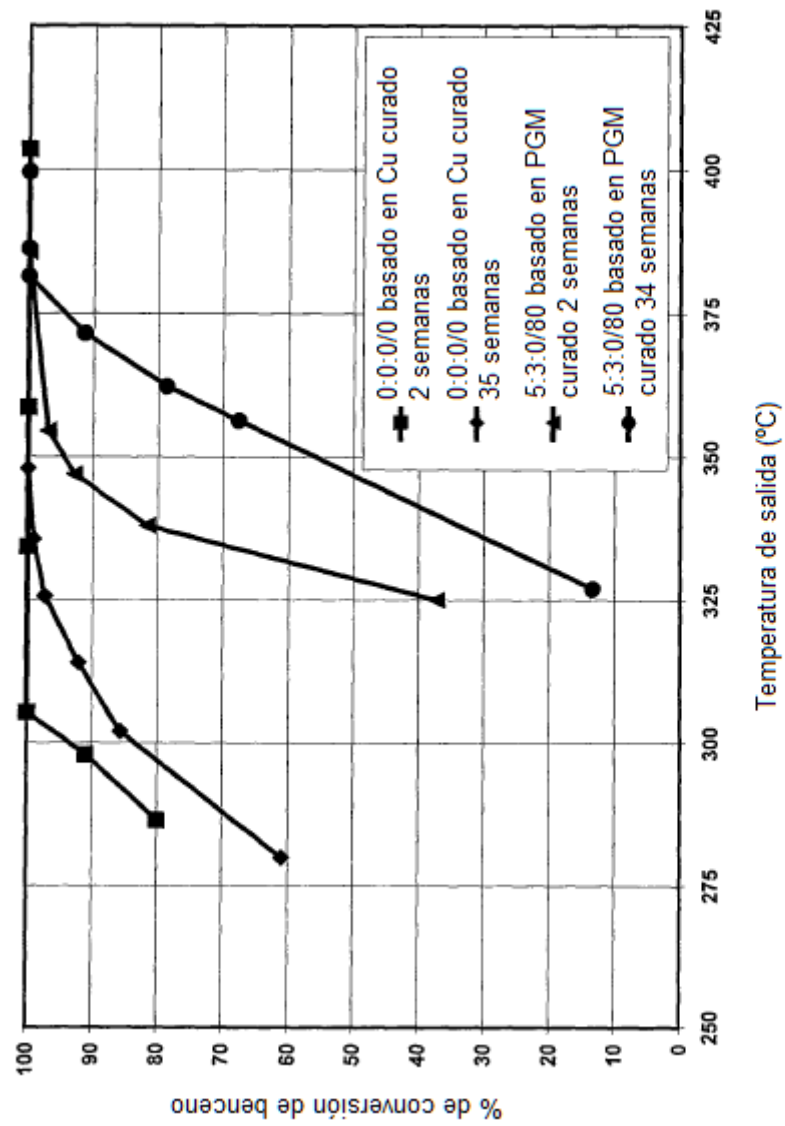


Figura 1b

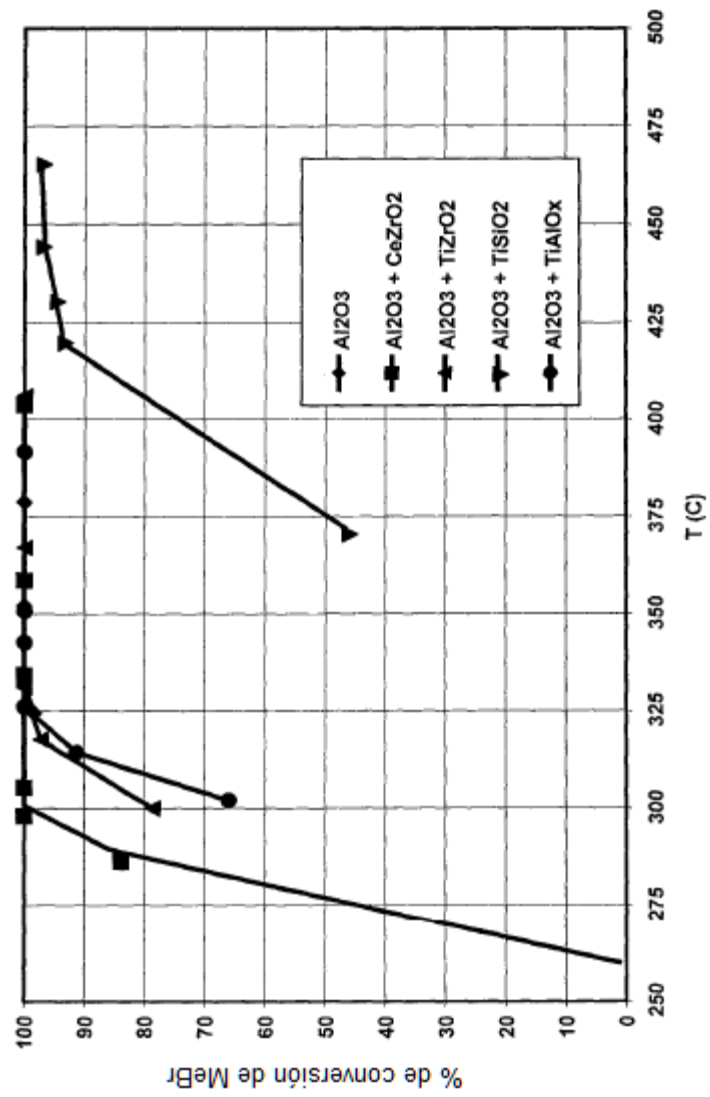


Figura 2a

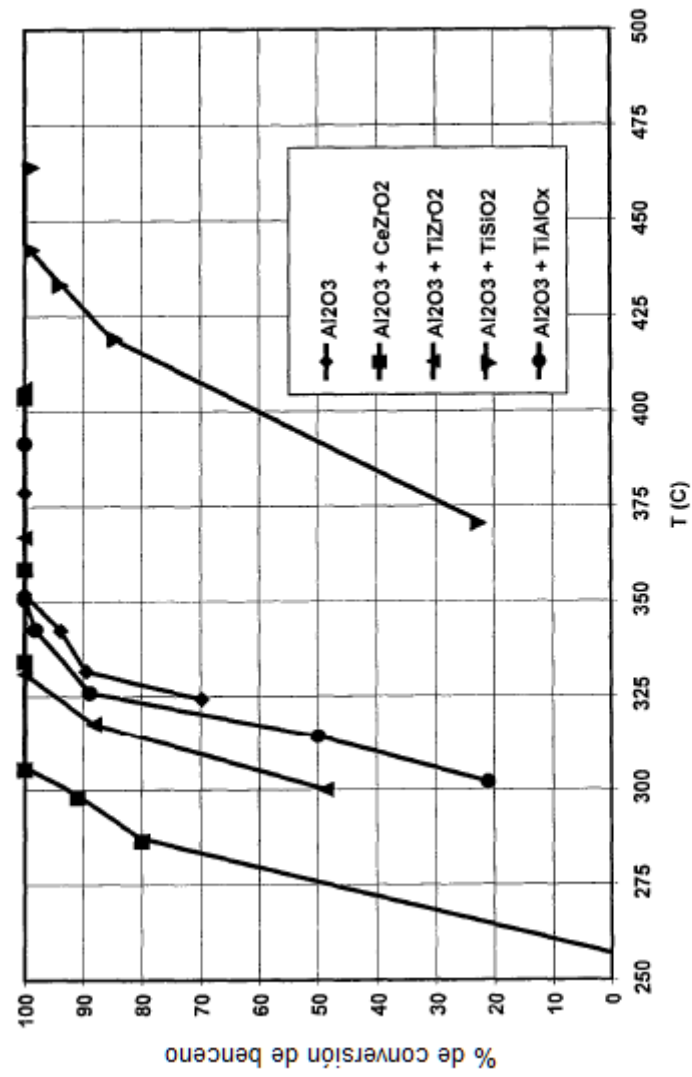


Figura 2b

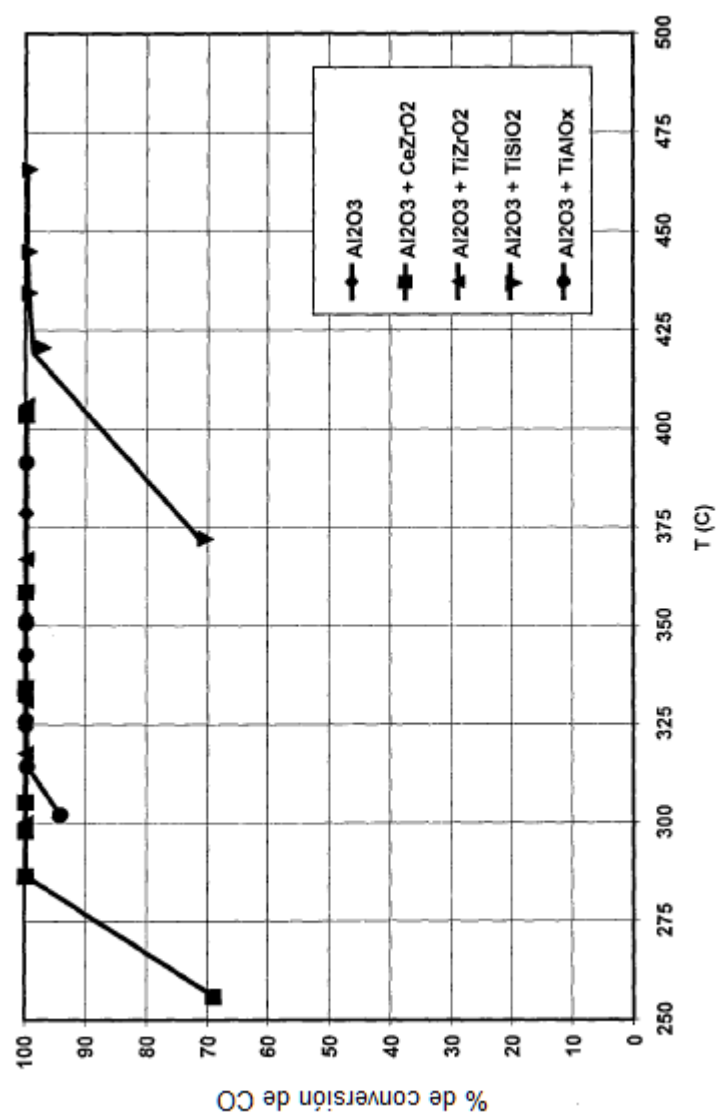


Figura 2c

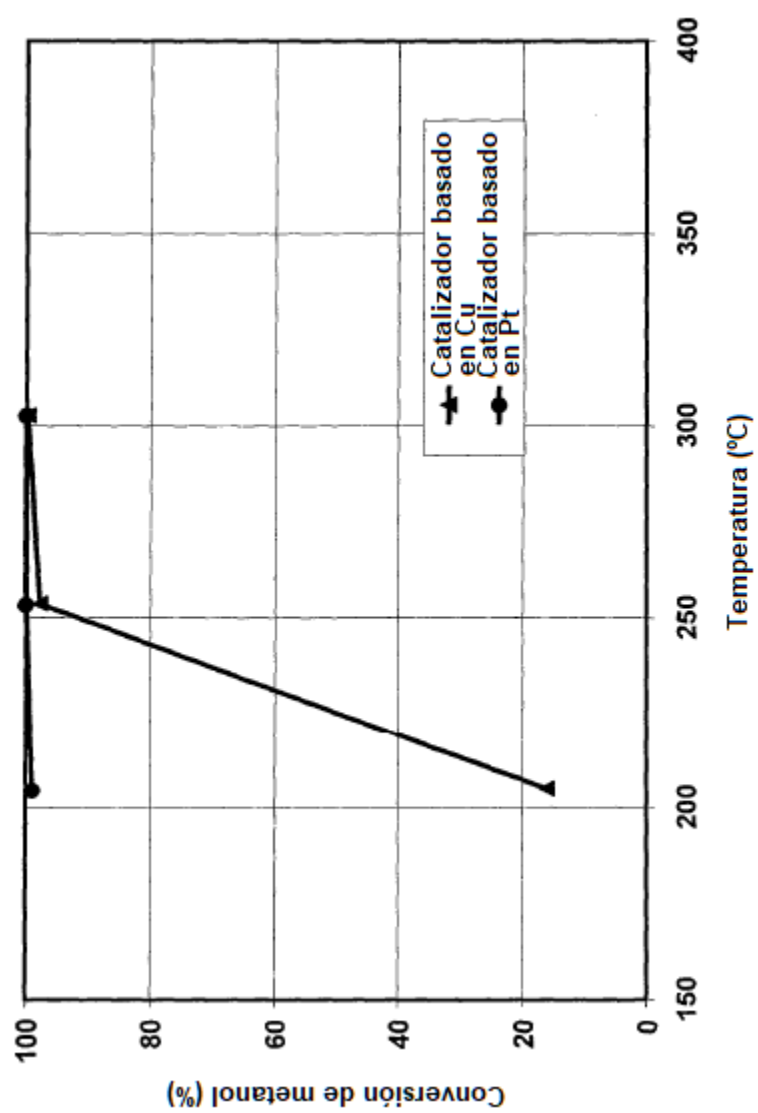


Figura 3

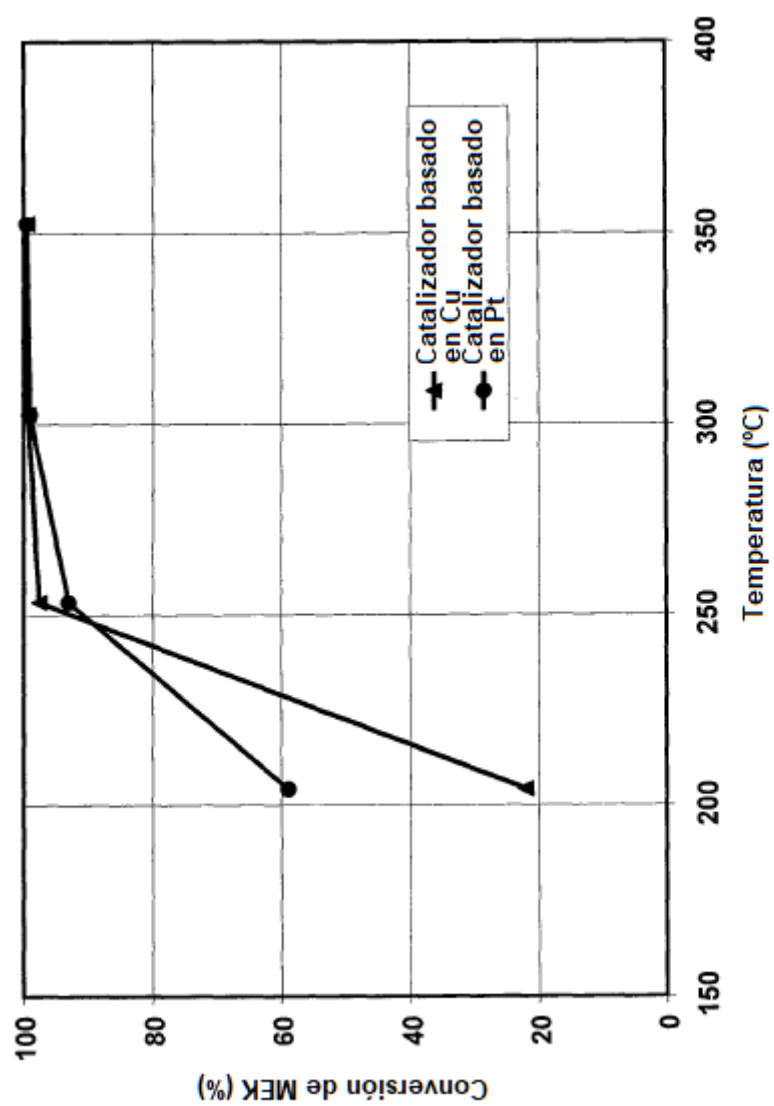


Figura 4

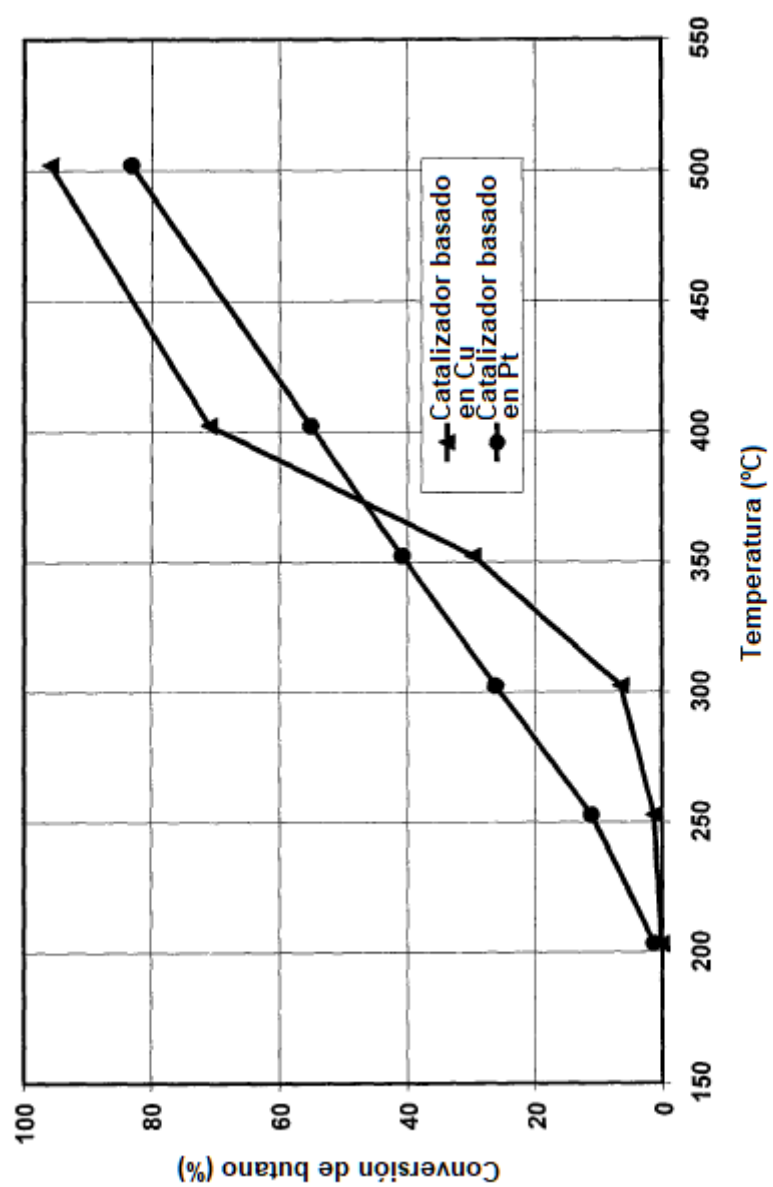


Figura 5

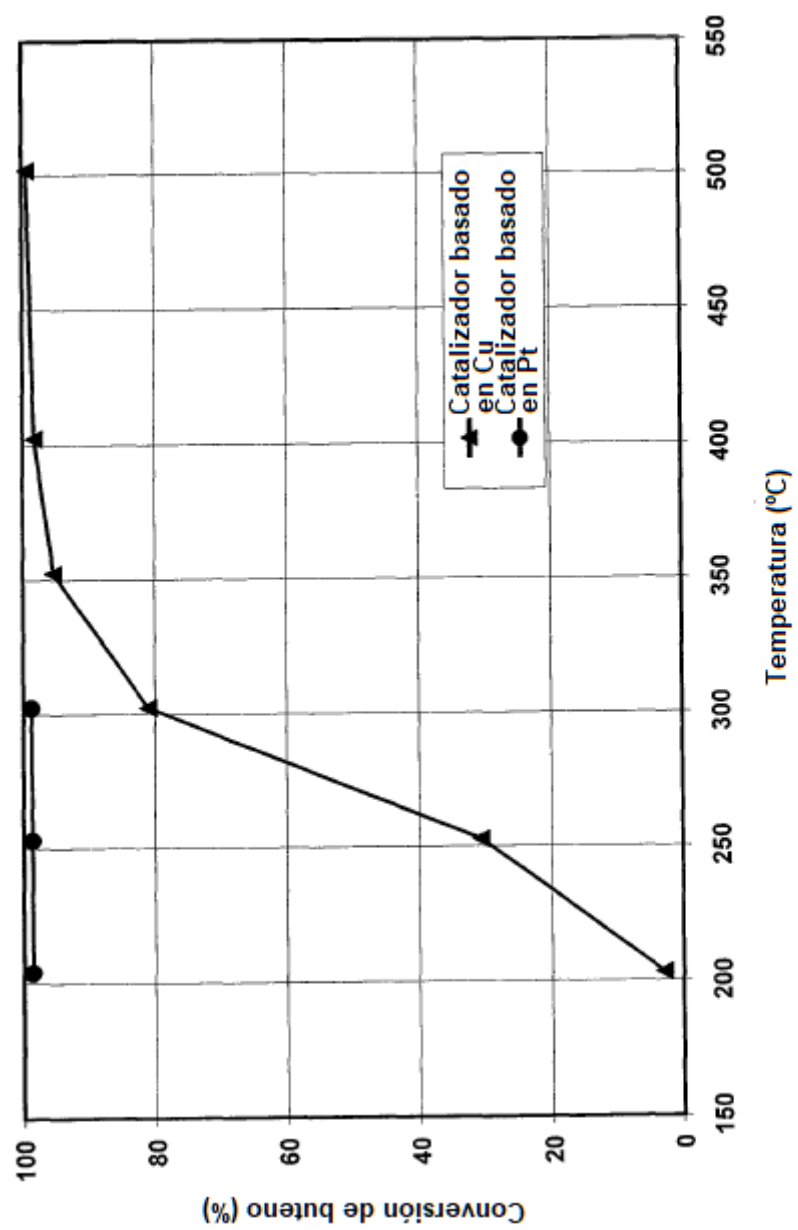


Figura 6

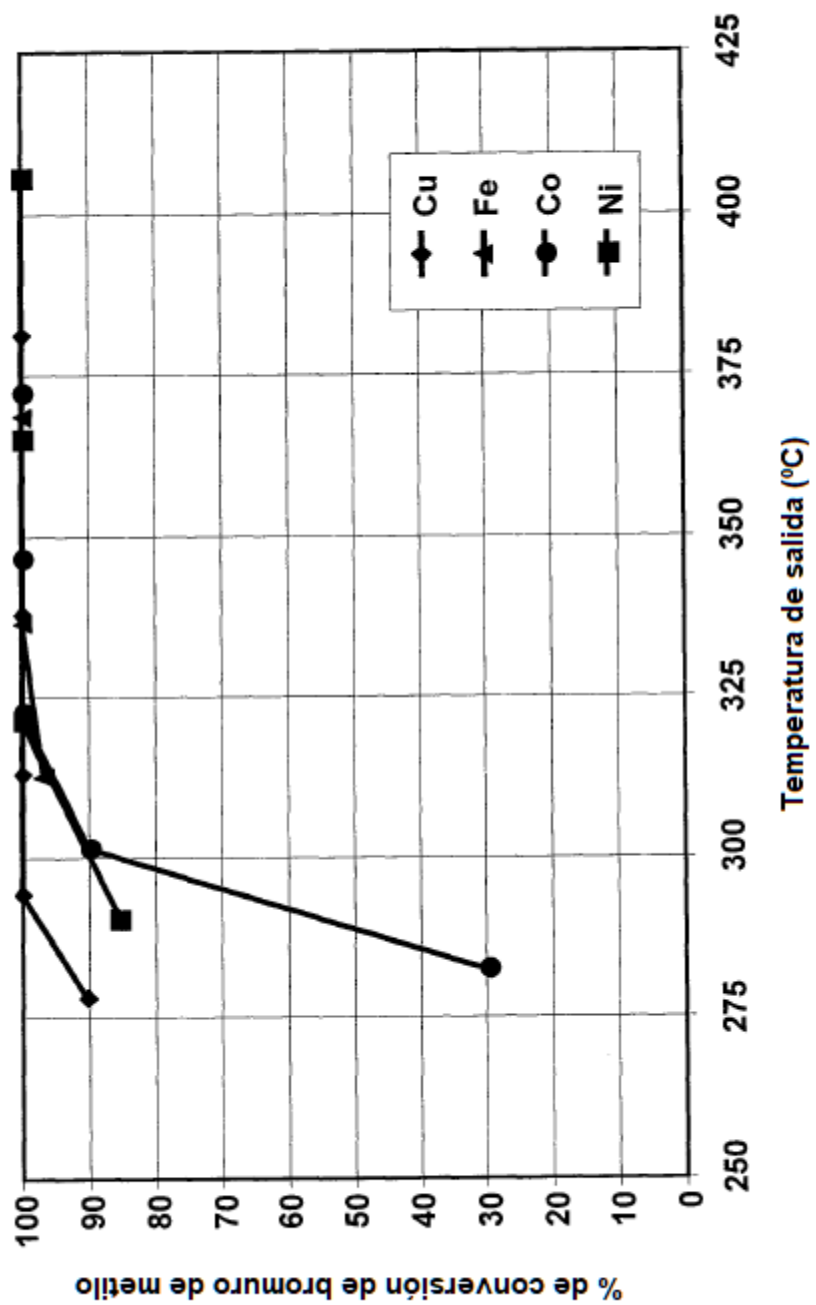


Figura 7a

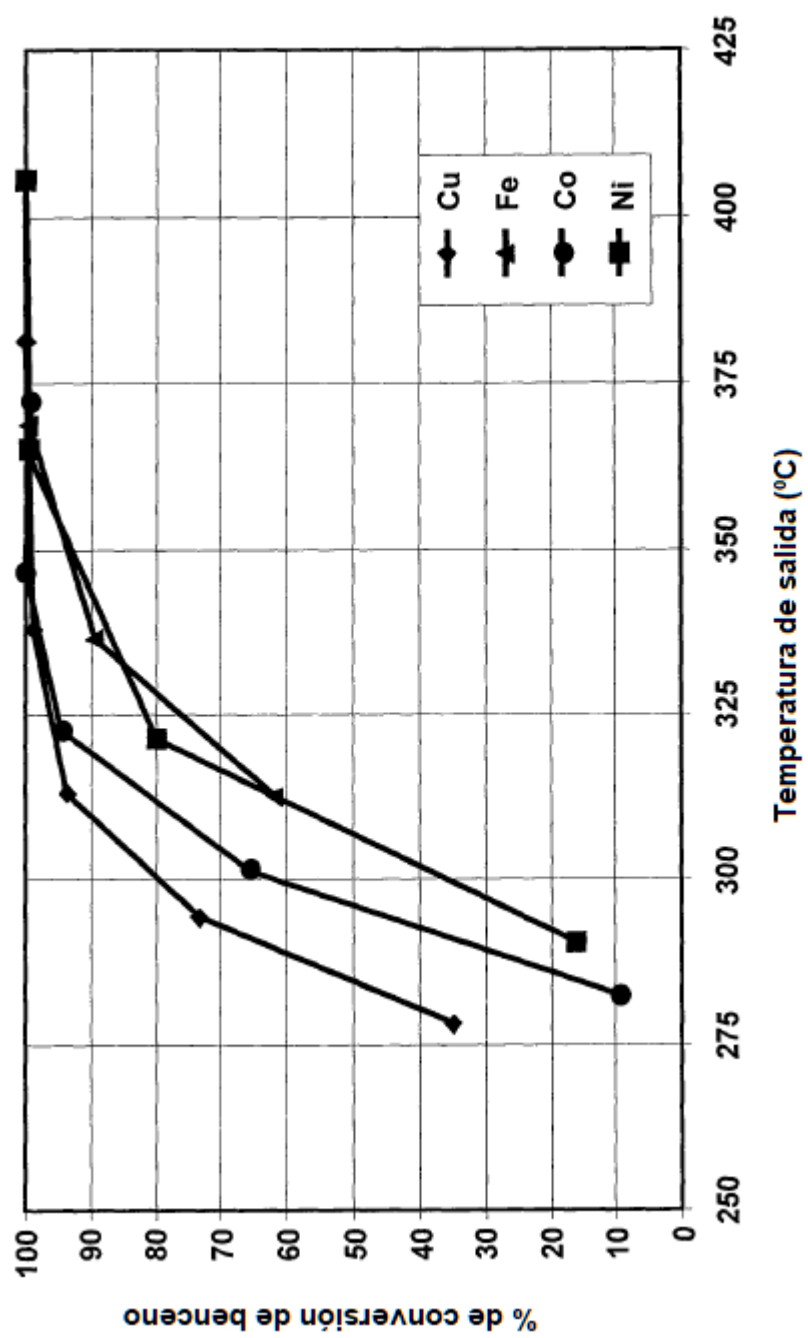


Figura 7b