

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 916 812**

51 Int. Cl.:

B01J 23/889 (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.03.2014** **PCT/US2014/021200**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014** **WO14138397**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2014** **E 14760404 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2022** **EP 2964383**

54 Título: **Catalizador de metal base y método de uso del mismo**

30 Prioridad:

08.03.2013 US 201313790504

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

06.07.2022

73 Titular/es:

BASF CORPORATION (100.0%)
100 Park Avenue
Florham Park, NJ 07932, US

72 Inventor/es:

ALDEN, LAIF, R.;
BUELOW, MARK, T.;
LAPADULA, GERARD, D.;
TRAN, PASCALINE, HARRISON;
PHAM, TIEP;
FURBECK, HOWARD y
ROMANSKI, FRANCIS, S.

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 916 812 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 de metal base y método de uso del mismo

5 Campo técnico

Las modalidades de la invención generalmente se refieren a un catalizador de metal base para el tratamiento de emisiones de procesos industriales y comerciales. Más particularmente, la invención proporciona catalizadores y métodos para el tratamiento de corrientes residuales del proceso de ácido tereftálico purificado (PTA), donde el catalizador contiene un primer catalizador de metal base soportado sobre un material de soporte donante de oxígeno, y al menos un segundo catalizador de metal base.

Antecedentes

15 El ácido tereftálico purificado (PTA) es un precursor común para la producción de plásticos de tereftalato de polietileno (PET). Los plásticos PET se usan típicamente para la producción de botellas de plástico, varias fibras y una variedad de películas termoselladas. El proceso de generación de PTA da como resultado una corriente residual que requiere limpieza antes de ser ventilada a la atmósfera. Si bien las posibles tecnologías de reducción incluyen el lavado, la oxidación catalítica o la oxidación térmica, los enormes volúmenes de PTA (>30 mil millones de toneladas/año) producidos limitan las tecnologías financieramente viables a la oxidación catalítica. La corriente residual del proceso de PTA contiene en promedio de 3000-7000 ppm de monóxido de carbono (CO), 1-10 ppm de benceno, 5-100 ppm de bromuro de metilo (MeBr) y 500-1000 ppm de otros VOC (típicamente metano, tolueno, xileno, ácido acético, metanol, etc.). Mientras que un catalizador de oxidación típico funcionaría para el 90 % de la corriente residual, el bromuro de metilo ofrece un desafío único. El bromuro de metilo entra en el proceso desde un catalizador iniciado con bromo durante la síntesis del monómero de PTA. Esto requiere un manejo especial ya que se sabe que el hidrocarburo halogenado envenena muchos catalizadores comunes.

La oxidación catalítica es una forma económica y energéticamente eficiente de destruir las emisiones orgánicas gaseosas. Opera a temperaturas significativamente más bajas y un tiempo de residencia más corto que la incineración térmica. A través del catalizador, las emisiones de CO y VOC se oxidan a CO₂ y agua, mientras que el bromuro de metilo se convierte en CO₂, agua y HBr/Br₂. Luego, el gas limpio pasa a través de un intercambiador de calor para recuperar el calor antes de ventilarse. La mayoría de los catalizadores o sistemas de catalizadores combinados usados en oxidaciones catalíticas se basan en metales preciosos, que incluyen Pt, Pd y Rh. Aunque estos catalizadores de metales nobles son eficaces para el control de emisiones de corrientes residuales y se han comercializado en la industria, los metales preciosos son extremadamente caros, especialmente en un proceso de PTA donde se requiere un gran volumen de catalizador. Este alto costo sigue siendo un factor crítico para la aplicación generalizada de estos catalizadores. Por lo tanto, existe una necesidad constante de catalizadores alternativos y más económicos para la eliminación eficaz de las emisiones de CO, VOC y bromuro de metilo de los procesos industriales.

Una posible alternativa ha sido el uso de metales base. Los metales base son abundantes y mucho menos costosos que los metales preciosos. Se han realizado varios intentos para desarrollar catalizadores a base de metales base para el control de las emisiones de corrientes residuales. Sin embargo, cada uno de estos intentos ha estado plagado de problemas.

45 El documento US 2010/266473 se refiere a un método para oxidar monóxido de carbono (CO) y compuestos orgánicos volátiles (VOC), el método comprende poner en contacto un gas que contiene vapor de agua y dichos CO y VOC con una composición de catalizador que comprende al menos un promotor de metal base y al menos un catalizador de metal base soportado sobre un material de soporte de óxido que comprende uno o más de alúmina, sílice, circonia, ceria y titania, en donde los VOC comprenden uno o más de acetato de metilo, metano, bromuro de metilo, benceno, metanol, metiletilcetona, butano y buteno.

55 D. Pradeep y otros describieron en Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2012, vol. 358, páginas 23-30, la combustión de compuestos orgánicos volátiles sobre catalizadores de tipo óxido mixto basados en CuMn soportados sobre AlO mesoporoso, TiO y ZrO.

V. H. Vu y otros describieron en Journal of Hazardous Materials 2009, Vol 169 (1-3), páginas 758-765, la eliminación de VOC clorados peligrosos sobre catalizadores basados en óxidos mixtos de Mn-Cu.

60 El documento núm. EP 1 504 805 se refiere a catalizadores de óxidos de metales para la conversión de óxido nitroso en nitrógeno y oxígeno gaseosos. Los catalizadores contienen óxidos u óxidos mixtos de metales de transición que se seleccionan de Cu, Mn, Fe, La e Y, o las mezclas de estos, sobre un soporte de ceria y circonia donde los metales pueden asumir múltiples estados de valencia.

65

Por lo tanto, existe la necesidad de un catalizador con un control mejorado de las emisiones de CO, VOC y bromuro de metilo. También existe la necesidad de un catalizador asequible pero eficaz. En particular, existe la necesidad de tal catalizador para aplicaciones de procesos de PTA.

Resumen

En un primer aspecto de la invención, las modalidades se refieren a un catalizador para la oxidación de una corriente residual que comprende monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y bromuro de metilo. El catalizador comprende un primer catalizador de metal base que comprende Cu en contacto con un soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina, por lo que sustancialmente libre de alúmina indica que no hay alúmina añadida intencionalmente al soporte y hay menos del 1 % de alúmina en peso en el soporte donante de oxígeno, y al menos un segundo catalizador de metal base que comprende Mn, en donde el soporte donante de oxígeno se selecciona de ceria, praseodimia, neodimia, lantana, itria, titania y las combinaciones de estos, en donde el soporte donante de oxígeno incluye al menos 50 % en peso de ceria, y en donde el catalizador comprende de 10-20 % en peso de CuO y 5-10 % en peso de MnO.

En una modalidad específica, el soporte donante de oxígeno comprende ceria o una combinación de ceria y titania.

En una o más modalidades, el soporte donante de oxígeno comprende además circonia. En una modalidad, la relación en peso de ceria a circonia no es inferior a 4:1.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a un método de tratamiento de una corriente residual de un proceso de ácido tereftálico purificado (PTA). El método comprende poner en contacto una corriente residual que contiene monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y bromuro de metilo con un catalizador que comprende un primer catalizador de metal base que comprende Cu en contacto con un soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina, por lo que sustancialmente libre de alúmina indica que no hay alúmina añadida intencionalmente al soporte y que hay menos del 1 % de alúmina en peso en el soporte donante de oxígeno, y al menos un segundo catalizador de metal base que comprende Mn, en donde el soporte donante de oxígeno se selecciona de ceria, praseodimia, neodimia, lantana, itria, titania y las combinaciones de estos, en donde el soporte donante de oxígeno incluye al menos un 50 % en peso de ceria, y en donde el catalizador comprende de 10-20 % en peso de CuO y 5-10 % en peso de MnO.

Otro aspecto de la invención se refiere a un artículo catalítico para la oxidación de una corriente residual que comprende monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y bromuro de metilo. El artículo catalítico comprende un sustrato revestido por inmersión con un catalizador que comprende un primer catalizador de metal base que comprende Cu en contacto con un soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina, por lo que sustancialmente libre de alúmina indica que no hay alúmina añadida intencionalmente al soporte y no es menos del 1 % de alúmina en peso en el soporte donante de oxígeno, y un segundo catalizador de metal base que comprende Mn, en donde el soporte donante de oxígeno se selecciona de ceria, praseodimia, neodimia, lantana, itria, titania y las combinaciones de estos, en donde el soporte donante de oxígeno incluye al menos un 50 % en peso de ceria, y en donde el catalizador comprende de 10-20 % en peso de CuO y de 5-10 % en peso de MnO.

En una o más modalidades, el revestimiento por inmersión comprende hasta un 15 % en peso de alúmina.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de un catalizador que comprende un primer catalizador de metal base que comprende Cu en contacto con un soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina, y al menos un segundo catalizador de metal base que comprende Mn, en donde el soporte donante de oxígeno se selecciona de ceria, praseodimia, neodimia, lantana, itria, titania y las combinaciones de estos, y el soporte donante de oxígeno incluye al menos un 50 % en peso de ceria, en donde sustancialmente libre de alúmina indica que no hay alúmina intencionalmente añadida al soporte y hay menos del 1 % de alúmina en peso en el soporte donante de oxígeno, y en donde el catalizador comprende de 10-20 % en peso de CuO y 5-10 % en peso de MnO, para la oxidación de una corriente residual que comprende monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y bromuro de metilo.

Breve descripción de las figuras

Para que la manera en que se logran las características de la invención mencionadas anteriormente y puedan entenderse en detalle, puede obtenerse una descripción más particular de la invención, resumida brevemente anteriormente, con referencia a las modalidades de esta que se ilustran en los dibujos adjuntos. Debe señalarse, sin embargo, que los dibujos adjuntos ilustran sólo modalidades típicas de esta invención y, por lo tanto, no deben considerarse limitativos de su alcance, ya que la invención puede admitir otras modalidades igualmente eficaces.

La Figura 1 muestra la conversión de monóxido de carbono para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;

La Figura 2 muestra la conversión de bromuro de metilo para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;

La Figura 3 muestra la conversión de benceno para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 4 muestra la conversión de tolueno para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 5 muestra la conversión de benceno para catalizador nuevo frente a envejecido de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 6 muestra la conversión de bromuro de metilo para catalizador nuevo frente a envejecido de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 7 muestra la conversión de benceno por contenido de ceria;
 La Figura 8 muestra la conversión de bromuro de metilo por contenido de ceria;
 La Figura 9 muestra la conversión de CO, bromuro de metilo, benceno y tolueno para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 10 muestra la conversión de bromuro de metilo y benceno para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 11 muestra la conversión de bromuro de metilo y benceno para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 12 muestra la conversión de benceno para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 13 muestra la conversión de bromuro de metilo para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 14 muestra la conversión de CO, benceno y bromuro de metilo para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 15 muestra la conversión de CO, benceno y bromuro de metilo para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 16 muestra la conversión de CO, benceno y bromuro de metilo para catalizadores ilustrativos de acuerdo con los Ejemplos;
 La Figura 17 muestra las conversiones de CO, benceno, bromuro de metilo y tolueno para catalizadores de acuerdo con los Ejemplos.

Descripción detallada

Antes de describir varias modalidades ilustrativas de la invención, debe entenderse que la invención no se limita a los detalles de construcción o etapas del proceso expuestos en la siguiente descripción. La invención es susceptible de otras modalidades y de ser practicada o llevada a cabo de varias formas.

En la presente descripción se proporcionan formulaciones de catalizador de metal base y procesos para fabricar y usar las mismas. De acuerdo con varias modalidades de la invención, los catalizadores de metal base son adecuados para su uso como catalizadores para tratar las emisiones de corrientes residuales de procesos industriales, particularmente procesos de PTA.

Así, un aspecto de la invención se refiere a una composición de catalizador eficaz para catalizar la oxidación de monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles alifáticos, aromáticos, oxigenados y halogenados, incluido el bromuro de metilo de la corriente residual del proceso PTA. El catalizador como se define anteriormente comprende un primer catalizador de metal base (BM) soportado sobre y en contacto con un material de soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina, y un segundo catalizador de metal base.

Con respecto a los términos usados en esta descripción, se proporcionan las siguientes definiciones.

Como se usa en la presente descripción, el término "corriente" o "corriente residual" se refieren ampliamente a cualquier combinación de gas que fluye que pueda contener materia sólida, líquida o gaseosa. La "corriente residual" puede contener componentes gaseosos que incluyen, pero sin limitarse a, monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC), bromuro de metilo, agua y nitrógeno.

El término "soporte" se refiere al material subyacente de alta área superficial (por ejemplo, ceria, ceria/circonia, titania, etc.) sobre el cual se transportan compuestos o elementos químicos adicionales. El término "sustrato" se refiere al material monolítico sobre el que se coloca el soporte, típicamente en forma de un revestimiento por inmersión que contiene una pluralidad de soportes que tienen especies catalíticas sobre ellos. Puede formarse un revestimiento por inmersión al preparar una suspensión que contiene un contenido de sólidos específico (por ejemplo, 30-50 % en peso) de soportes en un vehículo líquido, que luego se reviste sobre un sustrato y se seca para proporcionar una capa de revestimiento por inmersión. Como se usa en la presente descripción, un "artículo catalítico" se refiere a un sustrato que tiene sobre él un soporte que tiene especies catalíticas sobre él. Un artículo catalítico puede incluir uno o más revestimientos por inmersión sobre un sustrato.

Como se usa en la presente descripción, el término "soportado sobre" y "en contacto con" se refiere a la ubicación del primer catalizador de metal base en relación con el soporte donante de oxígeno. El primer catalizador de metal base contacta directamente con el soporte donante de oxígeno. En otras palabras, el primer catalizador de metal base está en contacto íntimo con el soporte donante de oxígeno. Al menos un segundo catalizador de metal base puede estar soportado sobre o estar en contacto con el soporte donante de oxígeno, pero esto puede no ser necesario.

La oxidación catalítica se usa para controlar las emisiones de corrientes residuales de CO, VOC y bromuro de metilo de los procesos industriales y comerciales. Un método para oxidar monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y bromuro de metilo usa un catalizador en contacto con un gas que contiene al menos vapor de agua, CO, VOC y bromuro de metilo. El gas puede incluir VOC tales como hidrocarburos saturados e insaturados, hidrocarburos aromáticos y derivados mono y polihalogenados de estos, tales como halocarbonos, dioxinas e hidrocarburos que contienen uno o más átomos de azufre, oxígeno, nitrógeno, fósforo, cloro o bromo. El gas puede ser emitido por un proceso industrial o comercial, por ejemplo, un proceso de producción de ácido tereftálico purificado (PTA).

En un proceso comercial para producir PTA, puede producirse ácido tereftálico por oxidación de p-xileno con oxígeno mediante el uso de ácido acético como un disolvente. Esto puede ocurrir en presencia de un catalizador tal como un catalizador que contiene cobalto o manganeso mediante el uso de un promotor que contiene bromo. El producto puede purificarse por hidrogenación mientras está en una solución de agua y luego se enfría. La corriente de gas residual en un proceso de PTA puede comprender, pero sin limitarse a, oxígeno, nitrógeno, óxidos de nitrógeno, bromuro de metilo, benceno, tolueno, metano, monóxido de carbono, acetato de metilo y agua. Esta corriente típicamente contiene 3000-7000 ppm de monóxido de carbono (CO), 1-10 ppm de benceno, 5-100 ppm de bromuro de metilo (MeBr) y 500-1000 ppm de otros VOC (típicamente metano, tolueno, benceno, xileno, ácido acético, metanol, etc.).

Los procesos de PTA pueden tener cantidades significativas (aproximadamente 1-10 %) de vapor/agua. En consecuencia, los catalizadores de metal base y el soporte deben ser estables y capaces de funcionar eficazmente en un entorno con humedad. Se sabe que determinados catalizadores y soportes, tales como las zeolitas, se degradan en condiciones hidrotermales, especialmente durante un período de tiempo. La composición de catalizador de metal base, por lo tanto, es capaz de mantener la estabilidad y trabajar eficazmente en un gas que contiene vapor de agua.

Cuando el gas, tal como una corriente de gas residual de PTA, que contiene vapor de agua, CO, bromuro de metilo y VOC, está en contacto con una composición de catalizador de acuerdo con una o más modalidades, el CO, los VOC y el bromuro de metilo se oxidan. El efluente del proceso puede precalentarse y pasar a través de un lecho catalítico en presencia de exceso de oxígeno, y los componentes contaminantes en la corriente residual se oxidan a dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O), bromuro de hidrógeno (HBr) y gas bromo (Br₂). El bromuro de hidrógeno corriente abajo del catalizador puede eliminarse del efluente al pasar el gas a través de un depurador cáustico, lo que elimina los contaminantes del efluente antes de emitir el escape a la atmósfera.

La composición de catalizador comprende un primer catalizador de metal base que comprende Cu y al menos un segundo catalizador de metal base que comprende Mn. Los catalizadores de metal base pueden comprender además uno o más óxidos de metales base que se seleccionan del grupo que comprende hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cromo (Cr), neodimio (Nd), bario (Ba), cerio (Ce), lantano (La), praseodimio (Pr), magnesio (Mg), calcio (Ca), zinc (Zn), niobio (Nb), circonio (Zr), molibdeno (Mo), estaño (Sn), tantalio (Ta) y estroncio (Sr), o las combinaciones de estos.

En una o más modalidades, sin pretender limitarse a la teoría, cuando está presente más de un catalizador de metal base, uno de los catalizadores de metal base puede actuar como un promotor de metal base. Como se usa en la presente descripción, el término "promotor" se refiere a una sustancia que cuando se añade a un catalizador, aumenta la actividad del catalizador.

Sin pretender limitarse a la teoría, se cree que un determinado mecanismo puede dilucidar parte de la comprensión mecanicista de la oxidación catalítica. El rasgo característico de este mecanismo es que el oxígeno de la reacción procede del soporte. En otras palabras, el soporte participa más activamente en la reacción, lo que desempeña un papel en la reacción en lugar de simplemente actuar como un sustrato adecuado. El mecanismo requiere explícitamente un proceso redox en el que el oxígeno del soporte adyacente al catalizador reacciona con el VOC. Luego, el oxígeno se repone con oxígeno de la fase de vapor. El oxígeno no se añade simplemente al reductor desde la fase gaseosa o directamente sobre la superficie del catalizador, sino que primero se une al soporte adyacente a la superficie del catalizador. El reactivo orgánico es luego oxidado por la superficie del catalizador. La función del oxígeno en fase gaseosa es reponer el oxígeno en el soporte por adsorción y/o difusión en estado sólido. En consecuencia, la interacción entre el primer catalizador de metal base que comprende Cu y el soporte donante de oxígeno (por ejemplo, ceria, ceria/circonia) proporciona el oxígeno necesario para la reacción de oxidación. Cuando el catalizador de metal base está sobre un soporte tal como la alúmina, la reacción no puede proceder por este mecanismo porque la alúmina no puede donar oxígeno a la superficie del catalizador.

El primer catalizador de metal base está soportado sobre un material de soporte donante de oxígeno. El material de soporte para el primer catalizador de metal base puede estar compuesto por uno o más materiales que se seleccionan de ceria, praseodimio, neodimio, lantano, itria, titanía, circonia y las combinaciones de estos. Como se usa en la presente descripción, el término "donante de oxígeno" se refiere a un material que puede donar oxígeno a la superficie adyacente de un material catalizador. Los ejemplos de soportes donantes de oxígeno adecuados

comprenden los óxidos de tierras raras, particularmente ceria. El soporte donante de oxígeno comprende al menos un 50 % en peso de ceria.

El soporte del catalizador comprende un material de soporte donante de oxígeno, cuyo estado de valencia puede cambiarse en condiciones de emisión. Los óxidos de tierras raras cerio y praseodimio exhiben múltiples estados de oxidación. Es la capacidad de cada uno de cerio y praseodimio para variar sus estados de oxidación lo que permite fácilmente la movilidad del oxígeno a través de la red. Debido a esta movilidad del oxígeno, el oxígeno agotado por la reacción puede reponerse con el oxígeno transportado a través de la red. El oxígeno agotado por la reacción también puede reponerse con oxígeno de la fase gaseosa. Esto puede ser cierto ya sea que el oxígeno se mueva o no a través de la red del material. En una o más modalidades, el soporte donante de oxígeno es ceria. En particular, el soporte incluye al menos un 50 % en peso de ceria. Aún en otras modalidades, el soporte incluye al menos aproximadamente el 99 % en peso de ceria.

En otras modalidades, el soporte donante de oxígeno contiene además otros elementos/componentes para mejorar la capacidad de reducirse del soporte y/o estabilizar el soporte contra la pérdida del área superficial y la integridad de la estructura en condiciones de envejecimiento hidrotérmico a alta temperatura. Tales componentes pueden incluir Pr, Nd, Sm, Zr, Y, Si, Ti y La, que pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 50 % en peso. En una o más modalidades, el soporte comprende una mezcla de ceria y circonia, y la relación en peso de Ce/Zr no es inferior a 4:1.

El soporte está sustancialmente libre de alúmina. Como se usa en la presente descripción, la frase "sustancialmente libre de alúmina" significa que no hay alúmina añadida intencionalmente al soporte, y que hay menos de aproximadamente un 1 % de alúmina en peso en el soporte donante de oxígeno. En una o más modalidades, no hay nada de alúmina presente en el soporte donante de oxígeno. Sin pretender limitarse a la teoría, se cree que debido a que la alúmina es inerte y menos activa, si el soporte contiene alúmina, hay menos espacio para que el soporte contenga el componente más activo. Por lo tanto, un soporte que está sustancialmente libre de alúmina proporciona más oportunidades para que el componente de almacenamiento de oxígeno activo produzca actividad.

El primer catalizador de metal base que comprende Cu está soportado sobre un material de soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina. El material de soporte donante de oxígeno puede comprender uno o más de praseodimio (Pr_2O_3), neodimio (Nd_2O_3), lantano (LaO_2), itria (YtO_2), titania (TiO_2) y las combinaciones de estos. El material de soporte donante de oxígeno también puede comprender mezclas de estos con otros materiales de óxido tales como con circonia (ZrO_2). Por lo tanto, el soporte donante de oxígeno puede incluir óxidos compuestos u óxidos mezclados de dos o más de estos (tales como el óxido mixto CeZrO_2 y el óxido mixto TiZrO_2).

El material de soporte donante de oxígeno también puede estabilizarse. Los estabilizadores pueden seleccionarse de circonio (Zr), lantano (La), itrio (Yt), praseodimio (Pr), neodimio (Nd) y óxidos de estos, un óxido compuesto u óxido mixto de dos o más de estos o al menos un metal alcalinotérreo (por ejemplo, bario (Ba)).

En una o más modalidades, el soporte donante de oxígeno comprende una mezcla de ceria y circonia. Sin pretender limitarse a la teoría, se cree que la circonia ayuda al envejecimiento a largo plazo al preservar la estabilidad del catalizador. Además, la circonia ofrece una alternativa menos costosa a la ceria.

Se ha observado que la actividad del catalizador es proporcional a la relación Ce/Zr. Aunque, cualquier relación de Ce/Zr es posible, a medida que disminuye la cantidad de ceria (es decir, cuanto mayor es el contenido de circonia), menor es la actividad del catalizador. En una o más modalidades, la relación de Ce/Zr no es inferior a 4:1. En otras palabras, el soporte donante de oxígeno puede comprender 80 % de ceria y 20 % de circonia, 75 % de ceria y 25 % de circonia, 70 % de ceria y 30 % de circonia, 65 % de ceria y 35 % de circonia, 60 % de ceria y 40 % de circonia, 65 % de ceria y 45 % de circonia, 50 % de ceria y 50 % de circonia. En una modalidad específica, el soporte donante de oxígeno comprende una cantidad equivalente de ceria y circonia.

El soporte donante de oxígeno incluye al menos el 50 % en peso de ceria. En una implementación específica, el soporte donante de oxígeno incluye al menos un 99 % en peso de ceria.

Durante la oxidación catalítica, una corriente de entrada típicamente a 275 °C se introduce en un lecho de catalizador que contiene los bloques de catalizador de metal base antes mencionados. La porción de cobre-ceria del catalizador es esencial para la oxidación de VOC, benceno y monóxido de carbono, mientras que el catalizador de metal base de manganeso presente ayuda en la oxidación del bromuro de metilo a bromuro de hidrógeno y bromo diatómico; cada uno de los cuales se elimina posteriormente mediante el uso de un lecho poscatalizador de depuración. Durante esta oxidación, la exotermia provocada por la reacción de oxidación calienta aún más la corriente residual y da como resultado conversiones más altas de >95 % para cada especie individual. Es importante tener en cuenta que debe tenerse cuidado para mantener la temperatura del proceso por debajo de 500 °C por dos razones. En primer lugar, tiempos prolongados de temperatura superiores a 500 °C darían como resultado una desactivación significativa del catalizador y, en segundo lugar, la oxidación de cualquier metano presente. Típicamente, no se requiere que el metano presente en la corriente residual se oxide y, en este proceso particular, la oxidación del metano daría como resultado la desafortunada recombinación a bromuro de metilo a temperaturas

superiores a 500 °C. Como un resultado, el proceso típicamente se opera a temperaturas más bajas y a una velocidad espacial de aproximadamente 20 000 h-1.

Los metales base pueden añadirse en forma de un nitrato o acetato u otra sal de metal base. En particular, el primer catalizador de metal base puede estar impregnado sobre un soporte o revestido sobre un gránulo o monolito. En una o más modalidades, el cobre se impregna sobre un soporte de ceria y luego se impregna con al menos un segundo catalizador de metal base. Los catalizadores de acuerdo con una o más modalidades demuestran una actividad y durabilidad superiores en comparación con el catalizador comercial. Para el control de emisiones de corrientes residuales de PTA, los catalizadores de acuerdo con una o más modalidades pueden convertir CO, VOC y bromuro de metilo a temperaturas más bajas que los catalizadores comerciales actuales a temperaturas comparables. Los catalizadores de acuerdo con una o más modalidades también demuestran una durabilidad y longevidad superiores.

Los catalizadores de metal base pueden añadirse, por ejemplo, en la forma de un nitrato o acetato u otra solución de sal de metal base. Por ejemplo, el Mn en al menos un segundo catalizador de metal base que comprende manganeso puede añadirse en forma de nitrato de Mn. El primer catalizador de metal base puede impregnarse a partir de una solución acuosa sobre el(los) material(es) de soporte donante de oxígeno, o puede añadirse a un revestimiento por inmersión que comprende el(los) material(es) de soporte donante de oxígeno.

En una o más modalidades, el catalizador se reviste por inmersión sobre un sustrato para generar un artículo catalítico. El revestimiento por inmersión puede contener un material inerte, tales como alúmina o sílice, en una cantidad de hasta el 15 % en peso para mejorar la porosidad y la difusión de los componentes de la corriente residual a través del revestimiento por inmersión. Se observa que este material no es parte del catalizador o material de soporte, sino que se añade al revestimiento por inmersión. Así, en una o más modalidades, un artículo catalítico comprende un sustrato revestido por inmersión con un catalizador que comprende un primer catalizador de metal base soportado sobre un soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina y al menos un segundo catalizador de metal base. El artículo catalítico puede comprender alúmina en una cantidad de hasta el 15 % en peso.

El primer catalizador de metal base comprende cobre y al menos un segundo catalizador de metal base comprende manganeso. Sin pretender limitarse a la teoría, se cree que el Cu proporciona una mayor oxidación de CO y VOC, mientras que el Mn proporciona una mayor oxidación de bromuro de metilo.

En una o más modalidades, puede usarse más de al menos un segundo metal base. Así, en determinadas modalidades, el catalizador comprende dos, tres o incluso más metales base. Los ejemplos no limitantes de combinaciones de metales base incluyen, pero no se limitan a: cobre y manganeso; y cobre, hierro y manganeso. El primer catalizador de metal base y al menos un segundo catalizador de metal base comprenden una combinación de cobre y manganeso. Tenga en cuenta que los porcentajes en peso de óxido de metal base son para la cantidad total de metal base. Por lo tanto, para un catalizador que comprende el 15 % en peso de óxido de metal base y dos metales base, por ejemplo, entonces los dos óxidos de metal base combinados totalizarían el 15 % en peso.

En una o más modalidades, el catalizador no incluye un metal precioso. En otras palabras, no se incluye en el catalizador un metal precioso que se selecciona de rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino.

En una o más modalidades, la cantidad del primer catalizador de metal base será equivalente o mayor que al menos un segundo catalizador de metal base. La cantidad de CuO del primer catalizador de metal base es de 10 % en peso a 20 % en peso. La cantidad de MnO de al menos un segundo catalizador de metal base es de 5 % en peso a 10 % en peso. En una modalidad específica, el primer catalizador de metal base y al menos un segundo catalizador de metal base están presentes en una cantidad equivalente. En una modalidad muy específica, el primer catalizador de metal base y al menos un segundo catalizador de metal base están presentes en cantidades equivalentes al 10 % en peso, por lo que el metal base total presente en el catalizador es del 20 % en peso.

La cantidad de cobre presente es equivalente o mayor que la cantidad de manganeso presente. En particular, la cantidad de cobre es de 10 % en peso a 20 % en peso, y la cantidad de manganeso presente es de 5 % en peso a 10 % en peso. En una modalidad específica, el cobre y el manganeso están presentes en una cantidad equivalente al 10 % en peso, por lo que el metal base total presente en el catalizador es del 20 % en peso.

El soporte donante de oxígeno que lleva el primer catalizador de metal base puede depositarse sobre un sustrato para proporcionar una cantidad deseada de especies catalíticas sobre el sustrato. Por ejemplo, el soporte puede comprender aproximadamente el 70 % o el 75 % o el 80 % o el 85 % del catalizador. El catalizador depositado sobre el sustrato generalmente se forma como una capa revestida sobre la mayoría, si no todas, las superficies del sustrato en contacto. El sustrato puede comprender una carga de aproximadamente 0,104 a aproximadamente 0,168 g/cm³ (aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,75 g/pulgada³) en un monolito de 400 cpsi (62 celdas/cm²). El catalizador puede depositarse sobre el sustrato como un revestimiento por inmersión. El revestimiento por inmersión puede contener alúmina en una cantidad de hasta el 15 % en peso para mejorar la porosidad y la difusión del catalizador.

En una o más modalidades, el sustrato es una cerámica o un metal que tiene una estructura de panal. Puede emplearse cualquier sustrato adecuado, tal como un sustrato monolítico del tipo que tiene pasajes de flujo de gases paralelos finos que se extienden a través de una cara de entrada o salida del sustrato, de modo que los pasajes se encuentran abiertos al flujo de fluido a través del mismo. Los pasajes, que son esencialmente rutas rectas desde su entrada de fluido hasta su salida de fluido, están definidos por paredes sobre las cuales el material catalítico está revestido como un revestimiento por inmersión para que los gases que fluyen a través de los pasajes entren en contacto con el material catalítico. Los pasajes de flujo del sustrato monolítico son canales de paredes delgadas que pueden tener cualquier forma de sección transversal adecuada y tamaño tales como trapezoidal, rectangular, cuadrada, sinusoidal, hexagonal, ovalada, circular, etc. Dichas estructuras pueden contener de aproximadamente 9 a 140 o más aberturas de entrada de gas (es decir, celdas) por centímetro cuadrado de sección transversal (aproximadamente 60 a aproximadamente 900 cpsi).

El sustrato cerámico puede fabricarse de cualquier material refractario adecuado, por ejemplo, cordierita, cordierita-alúmina, nitrato de silicio, mullita de zircón, espodumena, alúmina-sílice-magnesia, silicato de zircón, silimanita, silicato de magnesio, zircón, petalita, alúmina, un aluminosilicato y similares.

Los sustratos útiles para las modalidades de la presente invención también pueden ser de naturaleza metálica y estar compuestos por uno o más metales o aleaciones metálicas. Los sustratos metálicos pueden emplearse en diversas formas, tales como gránulos, lámina corrugada o forma monolítica. Los ejemplos específicos de sustratos metálicos incluyen las aleaciones de metales base resistentes al calor, especialmente aquellas en las que el hierro es un componente sustancial o principal. Tales aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y aluminio, y el total de estos metales puede comprender ventajosamente al menos aproximadamente 15 % en peso de la aleación, por ejemplo, aproximadamente de 10 a 25 % en peso de cromo, aproximadamente de 1 a 8 % en peso de aluminio, y aproximadamente de 0 a 20 % en peso de níquel.

Preparación

Otro aspecto de la invención se refiere a métodos para preparar los catalizadores descritos en la presente descripción. En una o más modalidades, el soporte donante de oxígeno y los catalizadores de metal base pueden prepararse en mezclas de fase sólida a través de procesos de química húmeda, tales como impregnación por humedad incipiente, coprecipitación, impregnación posterior a la inmersión, precipitación por deposición, recipiente simple u otros procesos. Estos elementos también pueden añadirse junto con componentes activos de metal base durante la preparación del catalizador sin el uso de los óxidos preformados como soportes. En una o más modalidades, el catalizador se prepara mediante impregnación por humedad incipiente.

Con una impregnación por humedad incipiente, se dispensa una solución de precursores de catalizador de metal base en un lecho de polvo bien mezclado que contiene el soporte donante de oxígeno (por ejemplo, ceria, ceria/circonia, titanía). Luego, el polvo se calcina a aproximadamente 500 °C después de que se añade el primer catalizador de metal base, seguido secuencialmente por la dispensación y calcinación de al menos un segundo catalizador de metal base. Alternativamente, una solución que contiene juntos a ambos precursores de catalizador de metal base puede dispensarse en el lecho de polvo bien mezclado que contiene el soporte. El polvo de catalizador calcinado terminado se reviste por inmersión luego sobre un sustrato (por ejemplo, 400 cpsi (62 celdas/cm²) de cordierita) con un aglutinante hasta una carga de aproximadamente de 0,104 a aproximadamente de 0,168 g/cm³ (aproximadamente 1,70 a aproximadamente 2,75 g/pulgada³). Pueden añadirse materiales inertes (por ejemplo, alúmina) en una cantidad de hasta el 15 % en peso para mejorar la porosidad y la difusión a través del revestimiento por inmersión.

Con la impregnación posterior a la inmersión, un sustrato se reviste previamente con la suspensión que contiene ese catalizador, soporte, aglutinante y otros materiales inertes (por ejemplo, alúmina añadida para la porosidad). Después del secado y la calcinación, los núcleos de sustrato revestidos se sumergen en una solución que contiene los precursores de catalizador de metal base. Luego, los núcleos completos se secan y calcinan a 500 °C para producir el artículo catalítico final.

Si no se usa un soporte prefabricado en la preparación del catalizador, los precursores de los metales base deseados pueden mezclarse con los precursores del soporte para formar una solución homogénea. Luego, el pH de la solución puede ajustarse mediante la adición de, por ejemplo, NH₄OH, para formar un precipitado del catalizador y el soporte. También pueden añadirse otros agentes directores de estructura (tales como polímeros o tensioactivos). Luego, la solución madre puede envejecerse para obtener el tamaño de partícula adecuado para el revestimiento de monolito. Los precipitados también pueden separarse mediante el uso de la filtración para secado y calcinación. El material resultante se usa luego para hacer una suspensión y un revestimiento de monolito.

La impregnación por deposición implica formar una suspensión del material de soporte y mezclar bien. Luego, se añade lentamente una solución precursora de metal base (por ejemplo, nitrato de Cu y Mn) a una suspensión, mientras que el pH se regula (controla y ajusta) para mantener el pH constante de 8 a 10 mediante la adición de una base. El pH se ajusta de modo que se produzca la deposición del metal base sobre y encima la superficie del material de soporte. El material resultante se usa luego para hacer una suspensión y un revestimiento de monolito.

Para una síntesis en un solo recipiente, el soporte, los precursores del catalizador de metal base, el aglutinante y cualquier material inerte (por ejemplo, añadido para aumentar la porosidad del revestimiento por inmersión) se mezclan para formar una suspensión. La suspensión resultante se usa luego para el revestimiento de monolito.

5 En una o más modalidades, el modo de uso de los catalizadores de metal base es como catalizadores soportados por un portador de monolito. Hay muchas variantes adecuadas para la fabricación de los catalizadores descritos en la presente descripción. Las formulaciones activas de catalizador de metal base pueden revestirse sobre la superficie de una estructura de monolito. Las estructuras de monolito ofrecen un área de superficie geométrica alta, una excelente resistencia térmica y mecánica y, por lo tanto, son particularmente adecuadas para el control de
10 emisiones. Puede usarse cualquier estructura de monolito que incluya cerámica, metálicas tales como Fecralloy®, acero inoxidable y otros metales o aleaciones. El monolito puede ser de canal recto o de canales patrón, o de espuma u otras estructuras.

15 El catalizador puede aplicarse a la superficie de monolito mediante el uso de cualquier proceso adecuado, que incluye el revestimiento por suspensión, el revestimiento por pulverización, etc. El primer catalizador de metal base y al menos un segundo catalizador de metal base comprenden Cu y Mn, respectivamente. Los precursores adecuados de estos metales base pueden ser sales puras o mixtas, óxidos u óxidos mixtos. Estos metales base pueden aplicarse mediante el uso de esos precursores químicos y tecnologías de revestimiento bien conocidas por un experto en la técnica. Por ejemplo, el cobalto puede aplicarse mediante el uso de nitrato de cobalto, el hierro puede aplicarse mediante el uso de nitrato de hierro y el manganeso puede aplicarse mediante el uso de nitrato de manganeso mediante un proceso de impregnación por humedad incipiente y revestimiento en suspensión.
20

En modalidades relacionadas con formulaciones de metal base soportadas, pueden usarse soportes prefabricados para la impregnación de la solución de metal base activo o la combinación de metales base. El catalizador resultante puede mezclarse luego con un aglutinante adecuado. Los ejemplos de un aglutinante adecuado incluyen sol de alúmina, boehmita, sol de sílice, sol de titanía, acetato de circonio y sol de ceria coloidal. Alternativamente, el catalizador resultante puede calcinarse primero, y luego mezclarse con aglutinante para preparar una suspensión adecuada para el revestimiento de monolito. Aún en otras modalidades, el primer catalizador de metal base depositado en el soporte donante de oxígeno puede mezclarse con otros catalizadores de metal base depositados en otro soporte para preparar una suspensión para el revestimiento por inmersión de monolito.
25
30

Los catalizadores de monolito revestidos finales pueden luego secarse a 120 °C durante 2 horas y calcinarse a una temperatura que varía de aproximadamente 300 a aproximadamente 1000 °C. En otras modalidades, el catalizador se calcina a una temperatura que varía de aproximadamente 400 a aproximadamente 950 °C. En una modalidad adicional, el catalizador se calcina a una temperatura que varía de aproximadamente 450 a aproximadamente 500 °C.
35

En modalidades relativas a catalizadores soportados sobre un sustrato, el catalizador puede cargarse en una cantidad superior a 0,104 g/cm³ (superior a 1,7 g/pulgada³). En modalidades específicas, el catalizador puede cargarse en una cantidad en el intervalo de 0,104 a 0,244 g/cm³ (de 1,7 g/pulgada³ a 4,0 g/pulgada³). En una modalidad más específica, el catalizador puede cargarse en una cantidad de aproximadamente 0,165 g/cm³ (aproximadamente 2,7 g/pulgada³), o en una cantidad de aproximadamente 0,168 g/cm³ (aproximadamente 2,75 g/pulgada³).
40

45 Método de uso

Una o más modalidades de los catalizadores descritos en la presente descripción son adecuadas para tratar la corriente residual generada en el proceso de ácido tereftálico purificado (PTA). En consecuencia, otro aspecto de la invención se refiere a un método de tratamiento de una corriente residual generada por el proceso de ácido tereftálico purificado (PTA). El método comprende poner en contacto la corriente residual que contiene monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y bromuro de metilo con un catalizador como se define anteriormente que comprende un primer catalizador de metal base soportado sobre y en contacto con un soporte donante de oxígeno que es sustancialmente libre de alúmina, y al menos un segundo catalizador de metal base. Generalmente, las variantes del catalizador usado en este aspecto pueden elegirse de las modalidades de catalizador descritas en la presente descripción.
50
55

El catalizador comprende un primer catalizador de metal base que comprende cobre y al menos un segundo catalizador de metal base que comprende manganeso. El cobre está soportado sobre y en contacto con el soporte donante de oxígeno. El catalizador comprende de 10-20 % en peso de cobre y de 5-10 % en peso de manganeso. En una modalidad más específica, el primer catalizador de metal base comprende un 10 % en peso de cobre y al menos un segundo catalizador de metal base comprende un 10 % en peso de manganeso.
60

El soporte donante de oxígeno incluye al menos un 50 % en peso de ceria. En una modalidad adicional, el soporte donante de oxígeno comprende al menos un 99 % en peso de ceria. El soporte donante de oxígeno puede comprender una mezcla de ceria y circonia, y la relación en peso de Ce/Zr no es superior a 4:1.
65

Una o más modalidades de los catalizadores descritos en la presente descripción son adecuadas para su uso como un artículo catalítico. En las modalidades, el catalizador se reviste por inmersión sobre un sustrato para generar un artículo catalítico. Generalmente, las variantes del catalizador usado en este aspecto pueden elegirse de las modalidades de catalizador descritas en la presente descripción.

El artículo catalítico comprende un catalizador que comprende un primer catalizador de metal base soportado sobre un soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina y al menos un segundo catalizador de metal base. El catalizador comprende cobre y manganeso, en cantidades de 10-20 % en peso de cobre y de 5-10 % en peso de manganeso. En modalidades muy específicas, el artículo catalítico incluye un sustrato y un catalizador que comprende un 10 % en peso de CuO soportado sobre un soporte donante de oxígeno que comprende al menos un 50 % en peso de ceria que está sustancialmente libre de alúmina y un 10 % en peso de MnO. En una modalidad adicional, el artículo catalítico incluye un sustrato y un catalizador que comprende un 10 % en peso de CuO soportado sobre un soporte donante de oxígeno que comprende al menos un 99 % en peso de ceria que está sustancialmente libre de alúmina y un 10 % en peso de MnO.

El uso de los términos "un" y "una" y "el/la" y referencias similares en el contexto de la descripción de los materiales y los métodos discutidos en la presente descripción (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) deben interpretarse que cubren tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en la presente descripción o que el contexto lo contradiga claramente. La mención de intervalos de valores en la presente descripción está destinada simplemente a servir como un método abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que se encuentre dentro del intervalo, a menos que se indique lo contrario en la presente descripción, y cada valor separado se incorpora en la descripción como si se mencionara individualmente en la presente descripción. Todos los métodos descritos en la presente descripción pueden realizarse en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en la presente descripción o que el contexto lo contradiga claramente de otro modo. El uso de cualquiera y todos los ejemplos, o lenguaje ilustrativo (por ejemplo, "tal como") que se proporcionan en la presente descripción, está destinado simplemente a ilustrar mejor los materiales y los métodos y no plantea una limitación en el alcance a menos que se indique lo contrario. Ningún lenguaje en la especificación debe interpretarse como que indica que cualquier elemento no reivindicado es esencial para la práctica de los materiales y los métodos descritos.

La invención se describe ahora con referencia a los siguientes ejemplos. Antes de describir varias modalidades ilustrativas de la invención, debe entenderse que la invención no se limita a los detalles de construcción o etapas del proceso expuestos en la siguiente descripción. La invención es susceptible de otras modalidades y de ser practicada o llevada a cabo de varias formas.

Ejemplos

Hay muchas variaciones y combinaciones que pueden hacerse en base a esta descripción para preparar catalizadores de metal base para el control de emisiones sin apartarse del espíritu de esta descripción. Los siguientes ejemplos y modalidades se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no deben usarse para limitar la invención.

Ejemplo 1

Las sales de nitrato de Mn y Cu se mezclaron con agua para preparar una solución para la impregnación por humedad incipiente de óxido de cerio. El óxido de cerio se impregnó con la solución y luego se secó durante dos horas a 110 °C y se calcinó a 500 °C durante tres horas. Las cargas de Mn y Cu en el catalizador impregnado son equivalentes al 10 % en peso de MnO₂ y al 10 % en peso de CuO sobre ceria. La muestra impregnada se mezcló luego con agua y un aglutinante de sol de alúmina (5 % en peso) y alúmina (15 %) para formar una suspensión que contenía aproximadamente 42 % en peso de sólidos. El pH de la suspensión se ajustó a 4,0 con ácido nítrico. La suspensión se molió luego a un tamaño de partículas adecuado para el revestimiento por inmersión. Un catalizador de monolito se preparó luego mediante revestimiento por inmersión de la suspensión sobre un sustrato de cordierita con una densidad de celdas de 400 cpsi (62 celdas/cm²).

Después del revestimiento por inmersión, el monolito se secó a 120 °C durante 2 horas y se calcinó a 500 °C durante 2 horas. El revestimiento por inmersión de catalizador fue de 0,168 g/cm³ (2,75 g/pulgada³).

Página de reemplazo

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

Las sales de nitrato de Mn y Cu se mezclaron con agua para preparar una solución para la impregnación por humedad incipiente de óxido de cerio. El óxido de cerio luego se impregnó con la solución y luego se secó durante dos horas a 110 °C y se calcinó a 500 °C durante tres horas. Las cargas de Mn y Cu en el catalizador impregnado fueron equivalentes al 5 % en peso de MnO₂ y al 10 % en peso de CuO sobre ceria. La muestra impregnada se mezcló luego con agua y un aglutinante de sol de alúmina (5 % en peso) para formar una suspensión que contenía

aproximadamente un 42 % en peso de sólidos. El pH de la suspensión se ajustó a 4,5 con ácido nítrico. La suspensión se molió luego a un tamaño de partículas adecuado para el revestimiento por inmersión. Luego se preparó un catalizador de monolito mediante revestimiento por inmersión de la suspensión sobre un sustrato de cordierita con una densidad de celdas de 400 cpsi (24,4 celdas/cm³). Después del revestimiento por inmersión, el monolito se secó a 120 °C durante 2 horas y se calcinó a 500 °C durante 2 horas. La carga de revestimiento por inmersión de catalizador fue de 0,104 g/cm³ (1,70 g/pulgada³).

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

- 10 El catalizador de monolito en este ejemplo se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Ejemplo 2, excepto que el soporte usado era un material de ceria-circonia que contenía un 80 % en peso de ceria.

Ejemplo 4 (ejemplo de referencia)

- 15 El catalizador de monolito en este ejemplo se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Ejemplo 2, excepto que el soporte usado era un material de ceria-circonia que contenía un 45 % en peso de ceria.

Ejemplo 5 (ejemplo de referencia)

- 20 El catalizador de monolito en este ejemplo se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Ejemplo 2, excepto que el soporte usado era un material de ceria-circonia que contenía un 12,5 % en peso de ceria.

Ejemplo 6 (ejemplo de referencia)

- 25 El catalizador de monolito en este ejemplo se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Ejemplo 2, excepto que el soporte usado fue titania.

Ejemplo 7 (ejemplo de referencia)

- 30 El catalizador de monolito en este ejemplo se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Ejemplo 2, excepto que la carga de revestimiento por inmersión de catalizador fue de 0,168 g/cm³ (2,75 g/pulgada³).

Ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención)

- 35 Las sales de nitrato de Mn y Cu se mezclaron con agua para preparar una solución. Esta solución se añadió a una suspensión de óxido de cerio mantenida a 80 °C. Durante la adición, el pH de la suspensión se mantuvo constante de 8 a 10 con una solución de hidróxido de sodio. Luego el polvo resultante se filtró, se lavó con agua y se secó durante dos horas a 110 °C y luego se calcinó durante tres horas a 500 °C. Las cargas de Mn y Cu fueron equivalentes al 5 % en peso de MnO₂ y al 10 % en peso de CuO en ceria. La muestra se mezcló luego con agua y un aglutinante de sol de alúmina (5 % en peso) para formar una suspensión que contenía aproximadamente un 42 % en peso de sólidos. El pH de la suspensión se ajustó a 4,5 con ácido nítrico. La suspensión se molió luego a un tamaño de partículas adecuado para el revestimiento por inmersión. El catalizador de monolito se preparó luego mediante revestimiento por inmersión de la suspensión sobre un sustrato de cordierita con una densidad de celdas de 400 cpsi (62 celdas/cm²). Después del revestimiento por inmersión, el monolito se secó a 120 °C durante 2 horas y se calcinó.

Ejemplo 9 (ejemplo de referencia)

- 50 El catalizador de monolito en este ejemplo se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Ejemplo 2, excepto que no se añadió nitrato de Mn.

Ejemplo 10 (ejemplo de referencia)

- 55 El catalizador de monolito en este ejemplo se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Ejemplo 2, excepto que no se añadió nitrato de Cu.

Ejemplo 11

(no de acuerdo con la invención)

- 60 El catalizador de monolito en el ejemplo se preparó siguiendo el mismo procedimiento descrito para el Ejemplo 2, excepto que la carga de Cu en el catalizador impregnado fue equivalente al 20 % en peso de CuO.

65

Ejemplo comparativo 1

Este catalizador se preparó mediante impregnación por inmersión de un sustrato revestido. Una alúmina estabilizada con La y un óxido mixto de CeZrO_2 se molieron por separado hasta un tamaño de partícula adecuado para formar suspensiones revestibles por inmersión. Estas dos suspensiones se mezclaron para formar un revestimiento por inmersión que contenía un 20 % de alúmina estabilizada con La y un 80 % de óxido mixto de CeZrO_2 . El revestimiento por inmersión se revistió sobre un sustrato de monolito cerámico con 62 celdas por centímetro cuadrado (400 cpsi) para lograr una carga de 0,168 g/cm³ (2,75 g/pulgada³) del sustrato. Después de secarse a 60 °C y calcinarse a 500 °C, el sustrato se impregnó por inmersión con una mezcla de una solución acuosa de nitrato de Cu y nitrato de Mn. Las cargas diana fueron un 8 % en peso de CuO y un 16 % en peso de MnO. Después de la impregnación se secó a 60 °C y se calcinó a 500 °C durante 2 horas para proporcionar el artículo catalítico final.

Ejemplo comparativo 2- Catalizador de metal precioso

Los metales preciosos Pd y Pt se incorporaron sobre un soporte de manganeso-circonia (que contenía un 20 % de Mn y un 80 % de Zr) mediante el uso de una síntesis en un solo recipiente. El manganeso-circonia y las sales precursoras de Pd y Pt se mezclaron con el aglutinante (un sol de alúmina) para generar una suspensión. La carga diana de metales preciosos fue del 0,85 %. Los metales preciosos Pd y Pt se incorporaron en una relación de 4/1. Luego, la suspensión se revistió por inmersión sobre un panel que tenía una densidad de celdas de 200 a 400 cpsi (de 31 a 62 celdas/cm²), que luego se calcinó para producir el artículo catalítico.

Ejemplo comparativo 3 - Método de coprecipitación

Se mezclaron nitratos de Cu, Mn y Ce para formar una solución homogénea. Las cargas de Cu, Mn y Ce fueron equivalentes a 5 % de MnO_2 , 10 % de CuO y 85 % de ceria. Luego, el pH de la solución se ajustó mediante la adición de hidróxido de sodio para formar un coprecipitado. Luego el polvo resultante se filtró, se lavó con agua y luego se secó durante dos horas a 110 °C y luego se calcinó durante tres horas a 500 °C. Las cargas de Mn y Cu fueron equivalentes al 5 % en peso de MnO_2 y al 10 % en peso de CuO en ceria. La muestra se mezcló luego con agua y un aglutinante de sol de alúmina (5 % en peso) para formar una suspensión que contenía aproximadamente un 42 % en peso de sólidos. El pH de la suspensión se ajustó a 4,5 con ácido nítrico. La suspensión se molió luego a un tamaño de partículas adecuado para el revestimiento por inmersión. El catalizador de monolito se preparó luego mediante revestimiento por inmersión de la suspensión sobre un sustrato de cordierita con una densidad de celdas de 400 cpsi (62 celdas/cm²). Después del revestimiento por inmersión, el monolito luego se secó a 120 °C durante 2 horas y se calcinó.

Pruebas de rendimiento

El rendimiento de los catalizadores descritos en los ejemplos anteriores se probó mediante el uso de un protocolo de prueba de laboratorio para imitar la corriente residual generada en el proceso de ácido tereftálico purificado (PTA).

Las pruebas de simulación de laboratorio se realizaron en un reactor a escala de laboratorio o de flujo continuo en las condiciones que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones del reactor

Temperatura	250-500 °C
Presión	15-20 psig (103,4-137,9 kPa)
Velocidad espacial del gas	20 000 hr ⁻¹
Composición del gas	CO: 3000 ppm
	O ₂ : 3 %
	Benceno: 10 ppm
	Tolueno: 10 ppm
	Bromuro de metilo (CH_3Br): 30 ppm
	H ₂ O: 1 %
	N ₂ : Equilibrio

El envejecimiento del catalizador simulado se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo o a escala de laboratorio en las condiciones que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones del reactor

Temperatura	600 °C
Presión	15-20 psig (103,4-137,9 kPa)
Tiempo de envejecimiento	18 horas
Velocidad espacial del gas	20 000 hr ⁻¹
Composición del gas	CO: 3000 ppm
	O ₂ : 3 %
	Bromuro de metilo (CH ₃ Br): 30 ppm
	H ₂ O: 1 %
	N ₂ : Equilibrio

Resultados:

Las Figuras 1-6 muestran el rendimiento de los catalizadores del Ejemplo 1 y los Ejemplos comparativos 1-2, respectivamente. Los datos muestran el rendimiento de los catalizadores en la conversión de CO, bromuro de metilo y los VOC benceno y tolueno. Las Figuras 7 y 8 muestran la conversión de benceno y la conversión de bromuro de metilo para los catalizadores de los Ejemplos 2-5. La Figura 9 muestra las conversiones de CO, bromuro de metilo, benceno y tolueno para el catalizador del Ejemplo 6. Las Figuras 10 y 11 muestran la conversión de bromuro de metilo y benceno para los catalizadores de los Ejemplos 2 y 7, respectivamente. Las Figuras 12 y 13 muestran la conversión de benceno y bromuro de metilo, respectivamente, para los catalizadores de los Ejemplos 2 y 8 y el Ejemplo comparativo 3. Las Figuras 14-16 muestran las conversiones de CO, benceno y bromuro de metilo, respectivamente, para los catalizadores de los Ejemplos 2, 9 y 10. La Figura 17 muestra las conversiones de CO, bromuro de metilo, benceno y tolueno para el catalizador del Ejemplo 11.

Los datos indican que el catalizador preparado de acuerdo con las modalidades de la invención en el Ejemplo 1 tiene un rendimiento mejorado en comparación con un catalizador no preparado de acuerdo con las modalidades de la invención (Ejemplos comparativos 1 y 2). Específicamente, la Figura 1 muestra que el monóxido de carbono es completamente oxidado por todas las formulaciones de catalizador a todas las temperaturas. La Figura 2 muestra que los catalizadores preparados de acuerdo con la invención muestran un rendimiento mejorado a temperatura más baja para la conversión de bromuro de metilo. Para la conversión de benceno, la Figura 3 muestra que los catalizadores preparados de acuerdo con la invención muestran un marcado aumento en el rendimiento. La Figura 4 ilustra que los catalizadores de metal base oxidan completamente el tolueno a todas las temperaturas.

La Figura 5 muestra la conversión de benceno tanto para catalizadores nuevos como para catalizadores envejecidos. Los resultados indican que el catalizador preparado de acuerdo con la invención (Ejemplo 1) no solo muestra un rendimiento de conversión de benceno mejorado a temperatura más baja en comparación con un catalizador no preparado de acuerdo con las modalidades de la invención (Ejemplos comparativos 1 y 2), sino que su rendimiento es más estable en el tiempo mientras está en uso.

La Figura 6 muestra la conversión de bromuro de metilo para un catalizador tanto fresco como envejecido. Los resultados indican que el catalizador preparado de acuerdo con la invención (Ejemplo 1) no solo muestra un mejor rendimiento de conversión de bromuro de metilo nuevo a temperatura más baja en comparación con un catalizador no preparado de acuerdo con las modalidades de la invención (Ejemplos comparativos 1 y 2), sino que su rendimiento de bromuro de metilo envejecido también mejora.

Las Figuras 7 y 8 muestran la conversión de benceno y la conversión de bromuro de metilo, respectivamente, del catalizador de metal base equivalente preparado con varios contenidos de ceria y circonia en el soporte. Los resultados ilustran que a medida que aumenta la cantidad de ceria en el catalizador, hay un aumento proporcional en la actividad.

La Figura 9 muestra las conversiones de CO, bromuro de metilo, benceno y tolueno para el catalizador del Ejemplo 6. Los resultados indican que el monóxido de carbono se oxida completamente por el catalizador del Ejemplo 6 a 300 °C y más, y que el catalizador convierte completamente el bromuro de metilo, benceno y tolueno a aproximadamente 350 °C y más.

Las Figuras 10 y 11 muestran la conversión de bromuro de metilo y benceno para catalizadores de metal base equivalentes preparados con dos cargas de revestimiento por inmersión diferentes (Ejemplos 2 y 7). Los resultados ilustran que un catalizador con una carga más alta (0,168 g/cm³) (2,75 g/pulgada³) tiene una mejor conversión, tanto fresca como envejecida, a todas las temperaturas. También ilustró que el rendimiento del catalizador cargado más alto es más estable con el tiempo mientras está en uso.

Las Figuras 12 y 13 muestran la conversión de benceno y bromuro de metilo, respectivamente, de dos catalizadores de metal base equivalentes preparados respectivamente por impregnación por húmeda incipiente, precipitación por deposición y coprecipitación (Ejemplos 2 y 8, y Ejemplo comparativo 3). Los resultados indican que el catalizador preparado por impregnación por humedad incipiente produce un material catalizador con conversiones más altas a

cada temperatura por debajo de 500 °C en comparación con el catalizador preparado por coprecipitación. Además, el catalizador preparado por impregnación por humedad incipiente produce un material catalizador con conversiones más altas a temperaturas intermedias en comparación con el catalizador preparado por impregnación por deposición.

5 Las Figuras 14-16 muestran la conversión de CO, benceno y bromuro de metilo de un catalizador de Cu/Mn en comparación con el rendimiento de cada base por sí sola (Ejemplos 2 y 9 y 10). Los resultados indican que las conversiones de CO y benceno son peores cuando no hay presencia de Cu, y que la conversión de bromuro de metilo es peor cuando no hay presencia de Mn. Esto demuestra el beneficio sinérgico de tener ambos metales base
10 presentes para esta aplicación.

La Figura 17 muestra las conversiones de CO, bromuro de metilo, benceno y tolueno para el catalizador del Ejemplo 11. Los resultados indican que el monóxido de carbono es completamente oxidado por el catalizador del Ejemplo 3 a todas las temperaturas. El catalizador convierte completamente el tolueno a 275 °C y más, y convierte
15 completamente el bromuro de metilo, el benceno y las temperaturas a 400 °C y más.

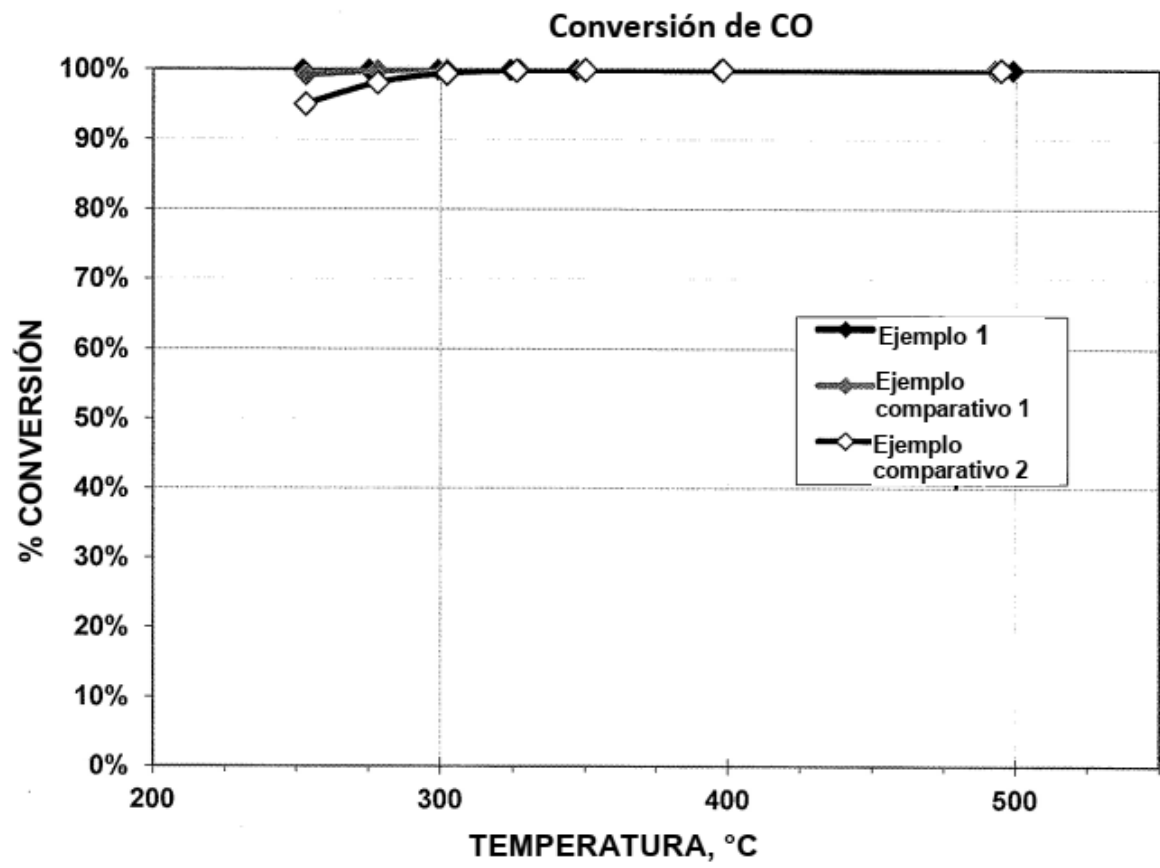
La referencia a lo largo de esta descripción a "una modalidad", "determinadas modalidades", "una o más modalidades", o "modalidad" significa que un rasgo, estructura, material, o característica particular descrita en relación con la modalidad se incluye en al menos una modalidad de la invención. Por lo tanto, la aparición de las frases tales como "en una o más modalidades", "en determinadas modalidades", o "en una modalidad" en varios
20 lugares a lo largo de esta descripción no se refieren necesariamente a la misma modalidad de la invención. Además, los rasgos, estructuras, materiales, o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más modalidades.

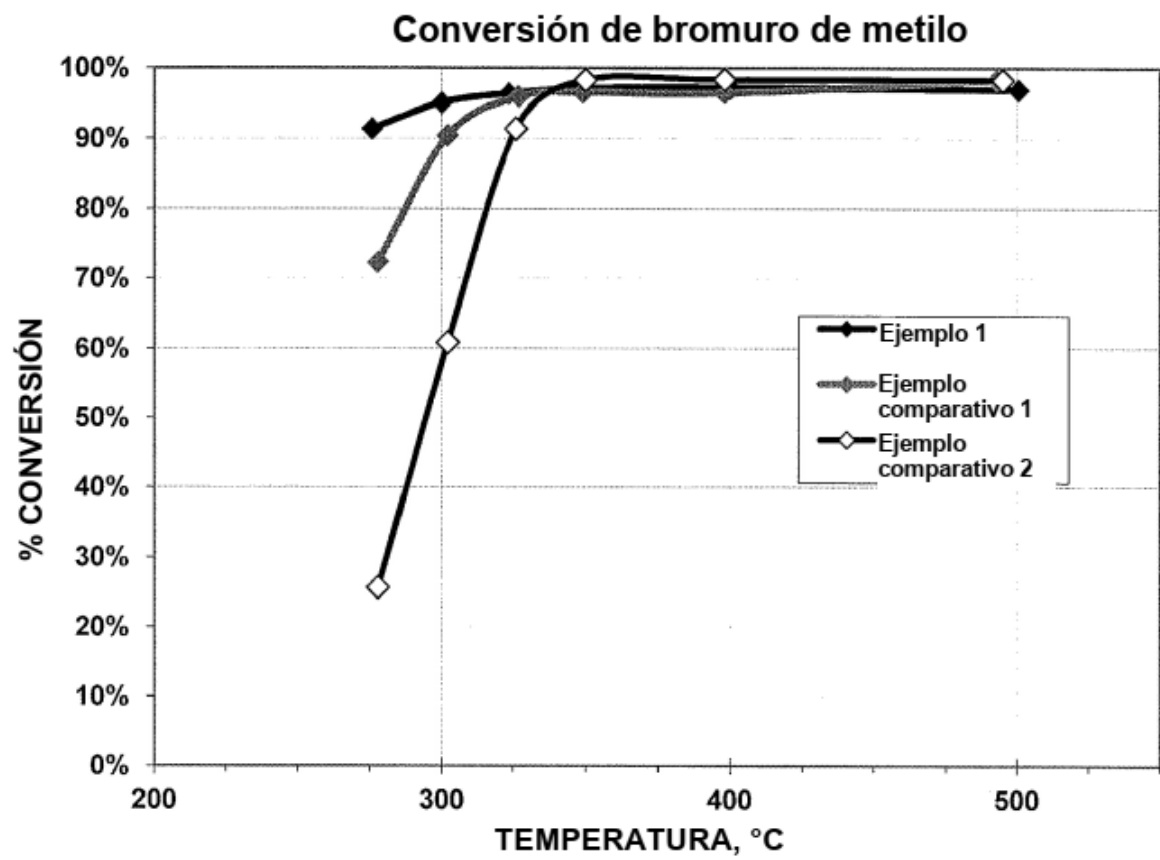
Aunque la presente invención en la presente descripción se ha descrito con referencia a modalidades particulares, debe entenderse que estas modalidades son meramente ilustrativas de los principios y las aplicaciones de la presente invención. Será evidente para los expertos en la técnica que pueden realizarse diversas modificaciones y variaciones en el método y el aparato de la presente invención sin apartarse del alcance de la invención. Por lo tanto, se pretende que la presente invención incluya modificaciones y variaciones que estén dentro del alcance de
25 las reivindicaciones adjuntas.
30

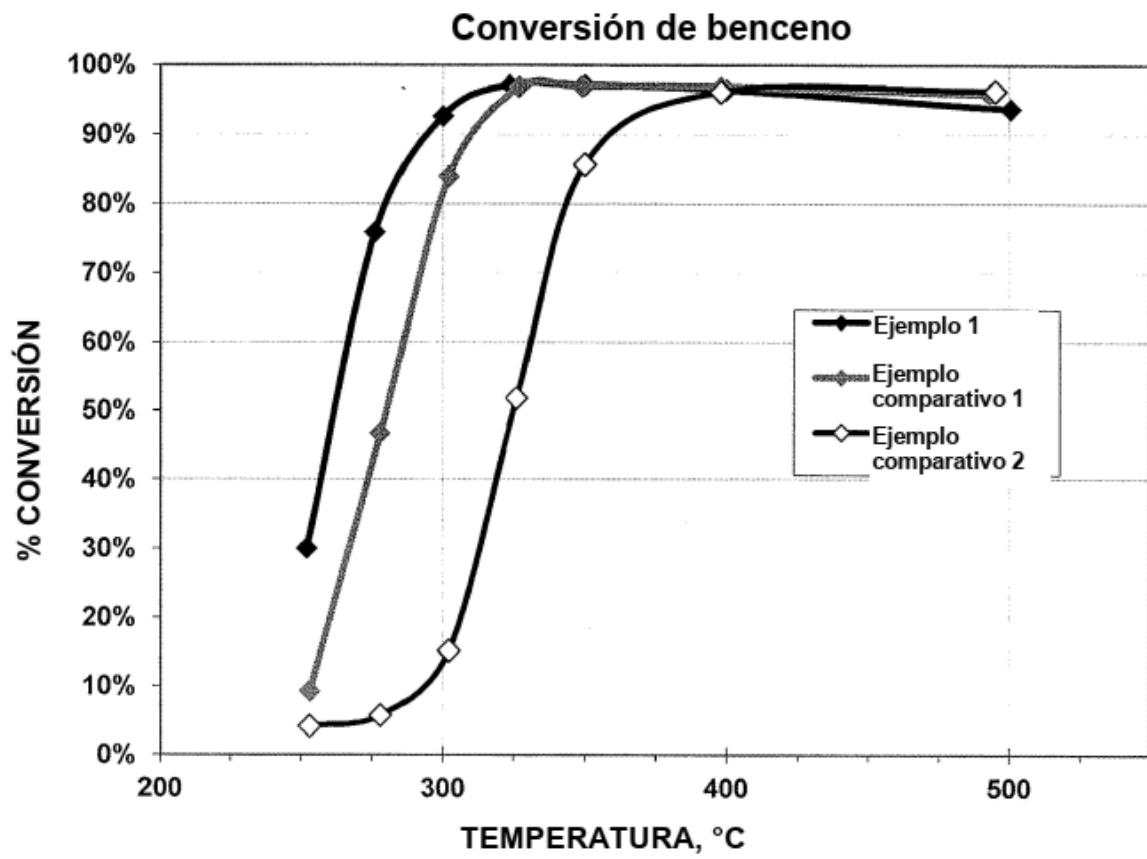
REIVINDICACIONES

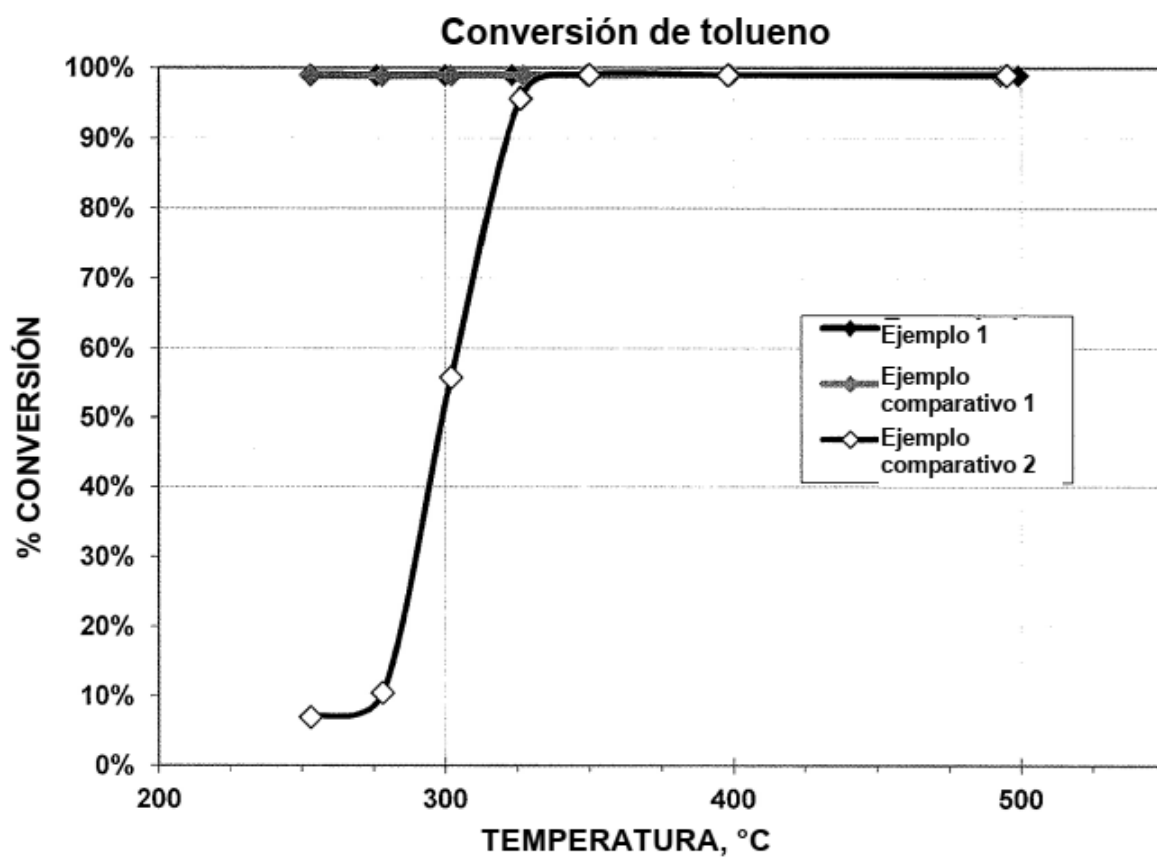
1. Un catalizador para la oxidación de una corriente residual que comprende monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y bromuro de metilo, el catalizador comprende un primer catalizador de metal base que comprende Cu en contacto con un soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina, por lo que sustancialmente libre de alúmina indica que no hay alúmina añadida intencionalmente al soporte y hay menos del 1 % de alúmina en peso en el soporte donante de oxígeno, y al menos un segundo catalizador de metal base que comprende Mn,
 5 en donde el soporte donante de oxígeno se selecciona de ceria, praseodimia, neodimia, lantana, itria, titania y las combinaciones de estos, en donde el soporte donante de oxígeno incluye al menos un 50 % en peso de ceria, y
 10 en donde el catalizador comprende de 10-20 % en peso de CuO y de 5-10 % en peso de MnO.
2. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el soporte donante de oxígeno se selecciona de ceria o una combinación de ceria y titania.
3. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 o 3, en donde el soporte donante de oxígeno comprende además circonia.
4. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la relación en peso de ceria a circonia no es inferior a 4:1.
5. Un método para tratar una corriente residual de un proceso de ácido tereftálico purificado (PTA), el método comprende:
 25 poner en contacto una corriente residual que contiene monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y bromuro de metilo con un catalizador que comprende un primer catalizador de metal base que comprende Cu en contacto con un soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina, por lo que sustancialmente libre de alúmina indica que no hay alúmina añadida intencionalmente al soporte y hay menos del 1 % de alúmina en peso en el soporte donante de oxígeno, y al menos un segundo catalizador de metal base que comprende Mn,
 30 en donde el soporte donante de oxígeno se selecciona de ceria, praseodimia, neodimia, lantana, itria, titania y las combinaciones de estos, en donde el soporte donante de oxígeno incluye al menos un 50 % en peso de ceria, y
 35 en donde el catalizador comprende de 10-20 % en peso de CuO y de 5-10 % en peso de MnO.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el soporte donante de oxígeno es ceria.
7. Un artículo catalítico para la oxidación de una corriente residual que comprende monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y bromuro de metilo, el artículo catalítico comprende un sustrato revestido por inmersión con un catalizador que comprende un primer catalizador de metal base que comprende Cu en contacto con un soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina, por lo que sustancialmente libre de alúmina indica que no hay alúmina añadida intencionalmente al soporte y hay menos del 1 % de alúmina en peso en el soporte donante de oxígeno y un segundo catalizador de metal base que comprende Mn,
 40 en donde el soporte donante de oxígeno se selecciona de ceria, praseodimia, neodimia, lantana, itria, titania y las combinaciones de estos, en donde el soporte donante de oxígeno incluye al menos un 50 % en peso de ceria, y
 45 en donde el catalizador comprende de 10-20 % en peso de CuO y de 5-10 % en peso de MnO.
8. El artículo catalítico de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el revestimiento por inmersión comprende hasta un 15 % en peso de alúmina.
9. Uso de un catalizador que comprende
 55 un primer catalizador de metal base que comprende Cu en contacto con un soporte donante de oxígeno que está sustancialmente libre de alúmina, y al menos un segundo catalizador de metal base que comprende Mn,
 60 en donde el soporte donante de oxígeno se selecciona de ceria, praseodimia, neodimia, lantana, itria, titania y las combinaciones de estos, y el soporte donante de oxígeno incluye al menos un 50 % en peso de ceria,
 65 en donde sustancialmente libre de alúmina indica que no hay alúmina añadida intencionalmente al soporte y hay menos del 1 % de alúmina en peso en el soporte donante de oxígeno, y
 en donde el catalizador comprende de 10-20 % en peso de CuO y de 5-10 % en peso de MnO

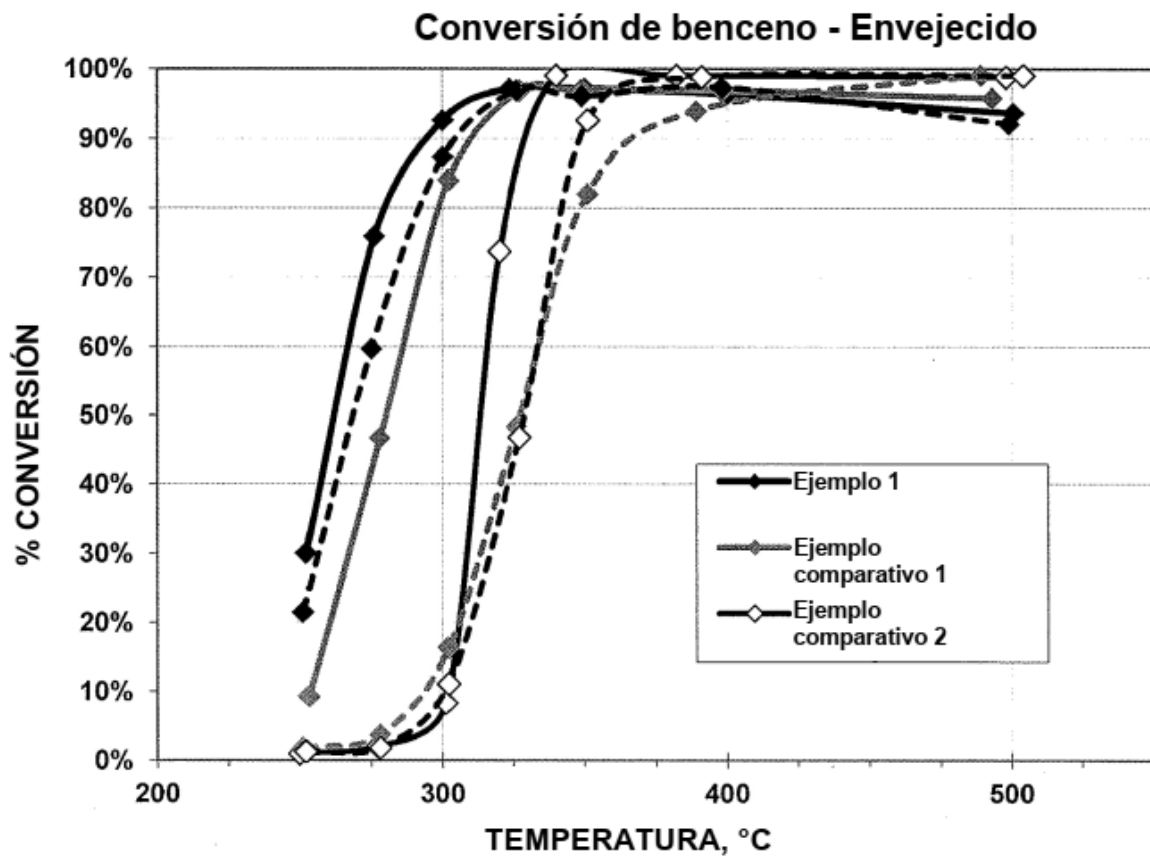
para la oxidación de una corriente residual que comprende monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (VOC) y bromuro de metilo.

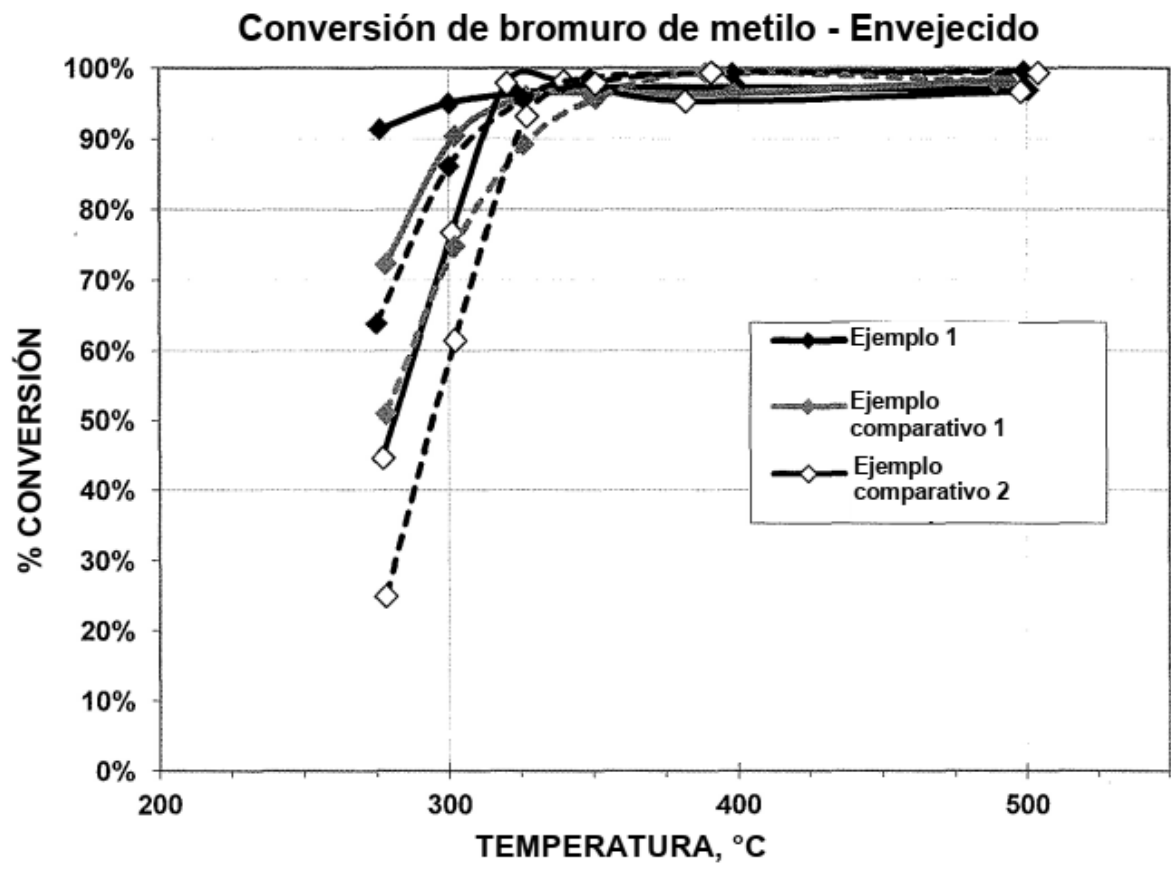
**FIGURA 1**

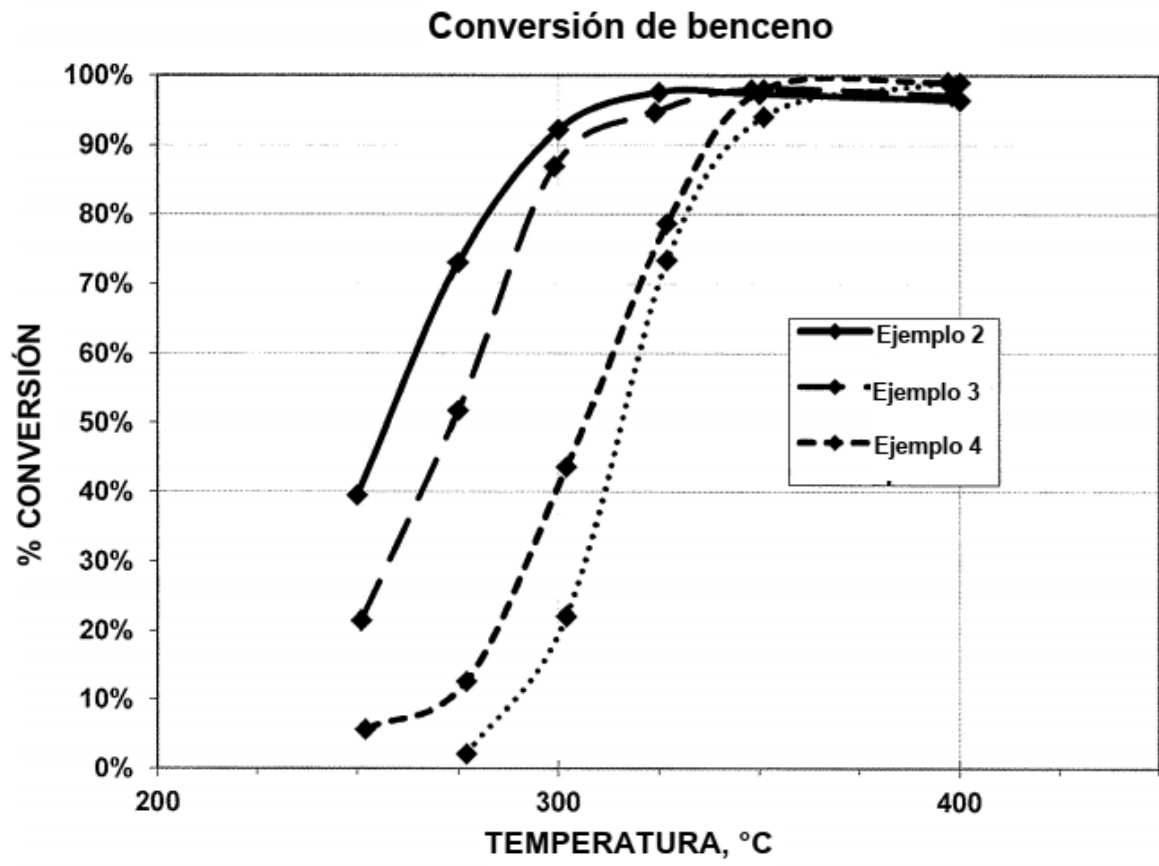
**FIGURA 2**

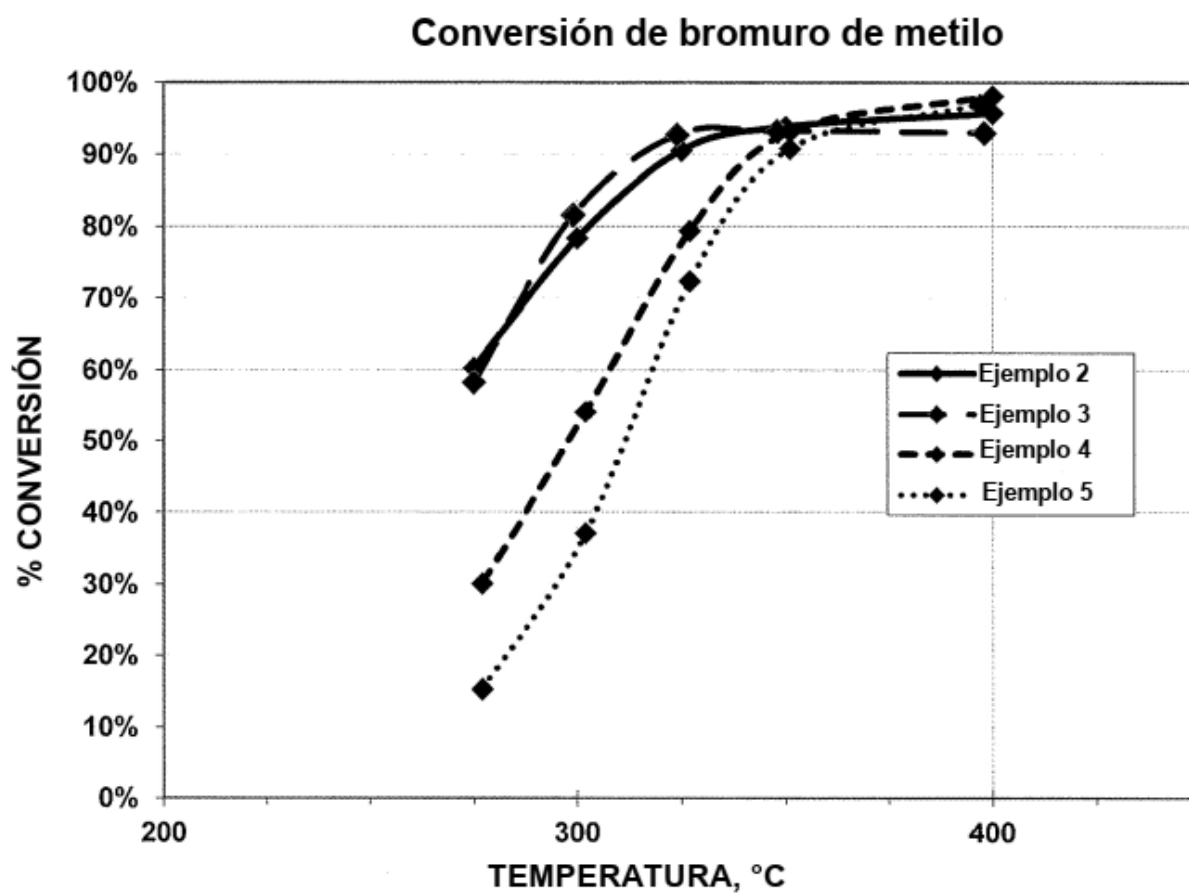
**FIGURA 3**

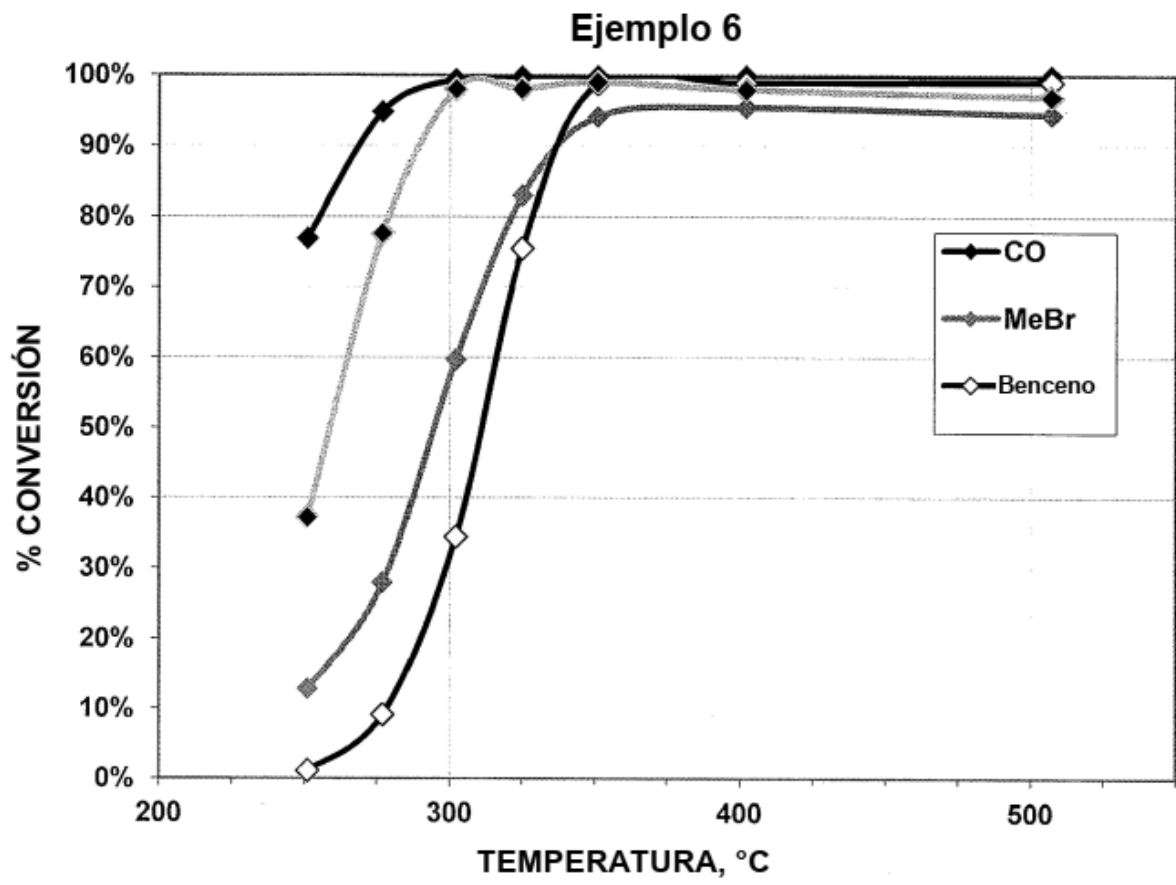
**FIGURA 4**

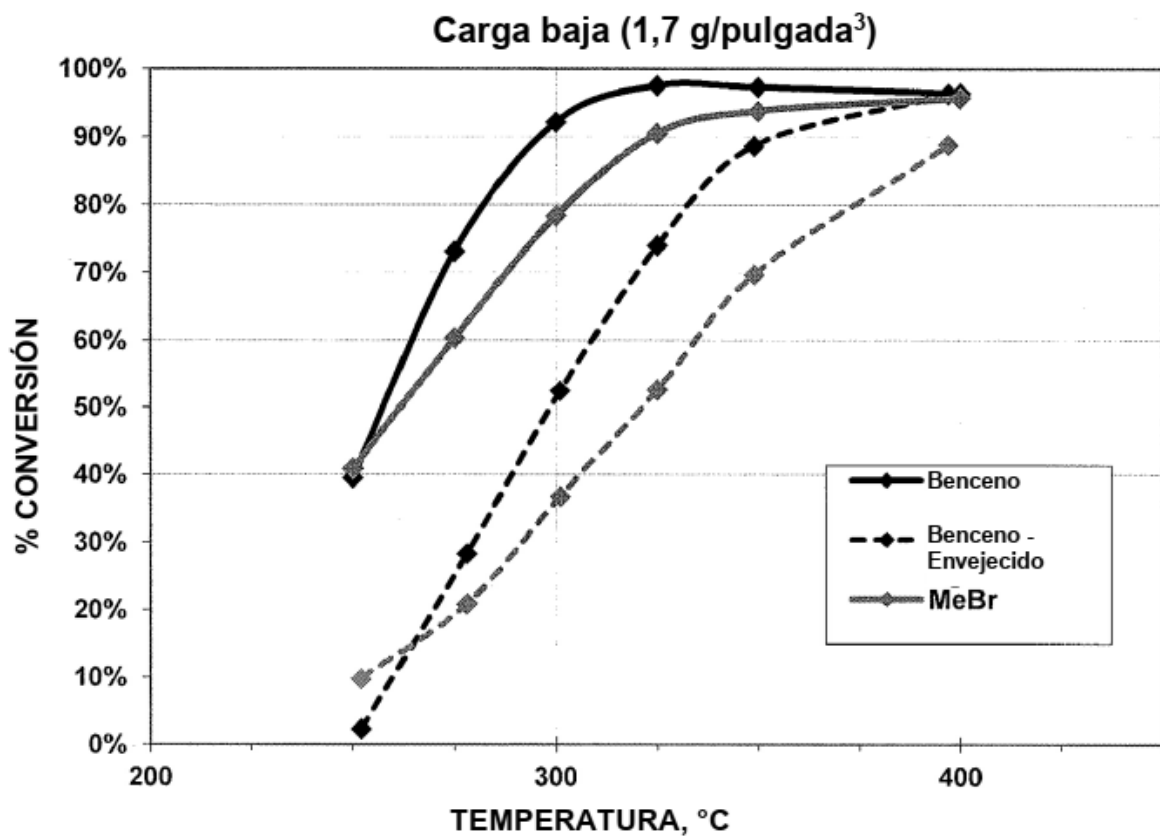
**FIGURA 5**

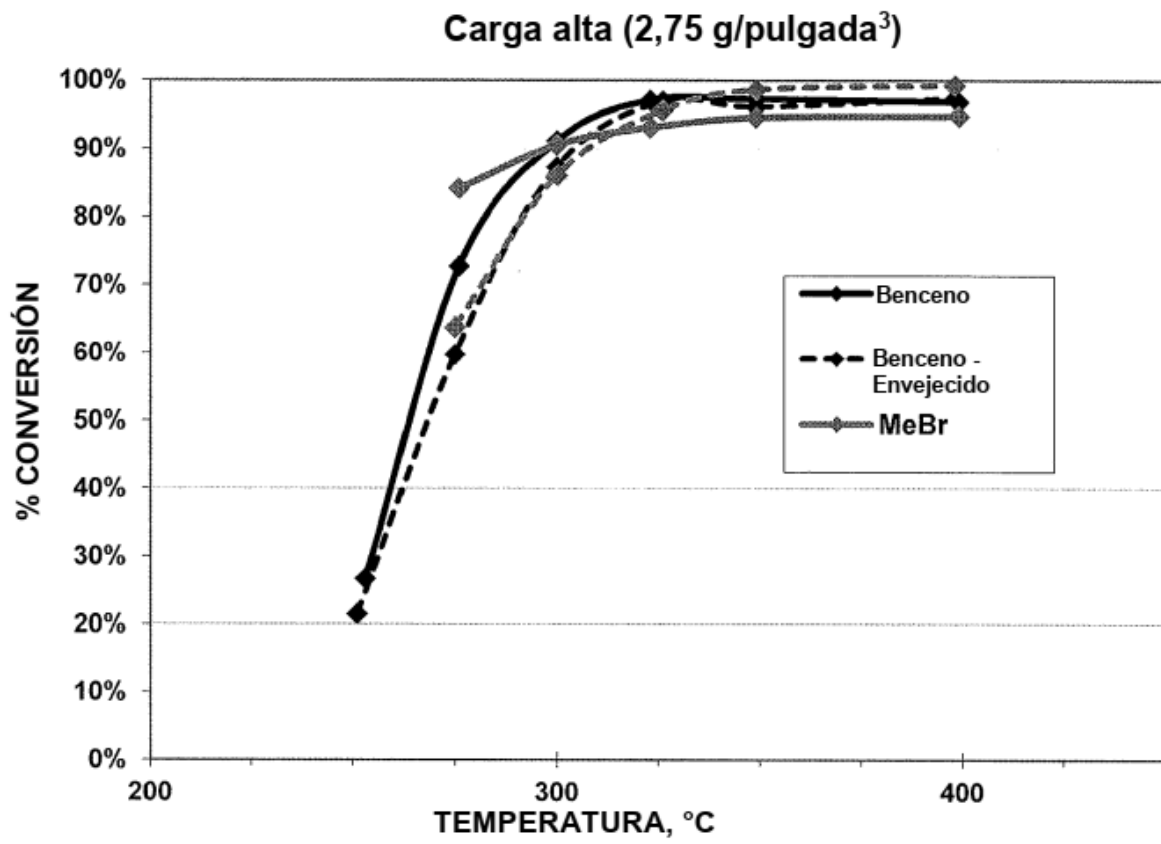
**FIGURA 6**

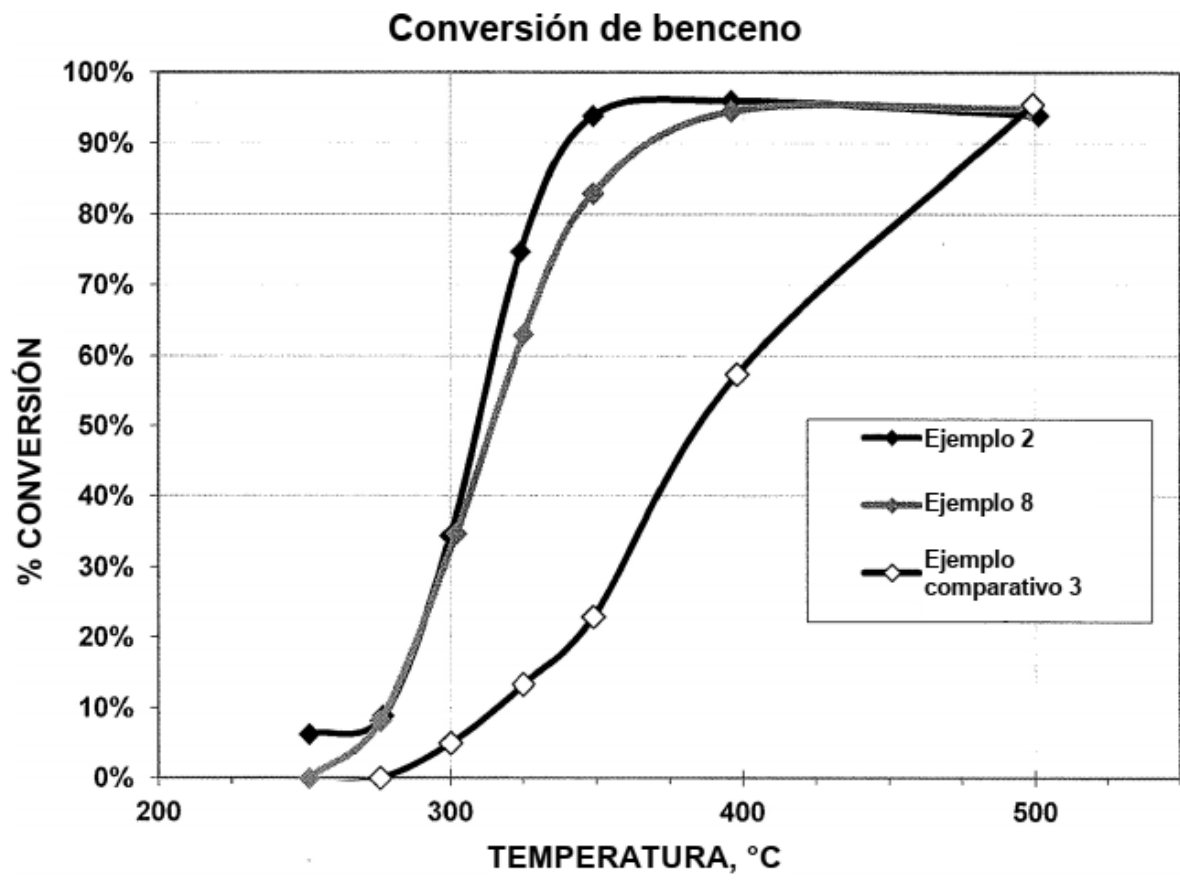
**FIGURA 7**

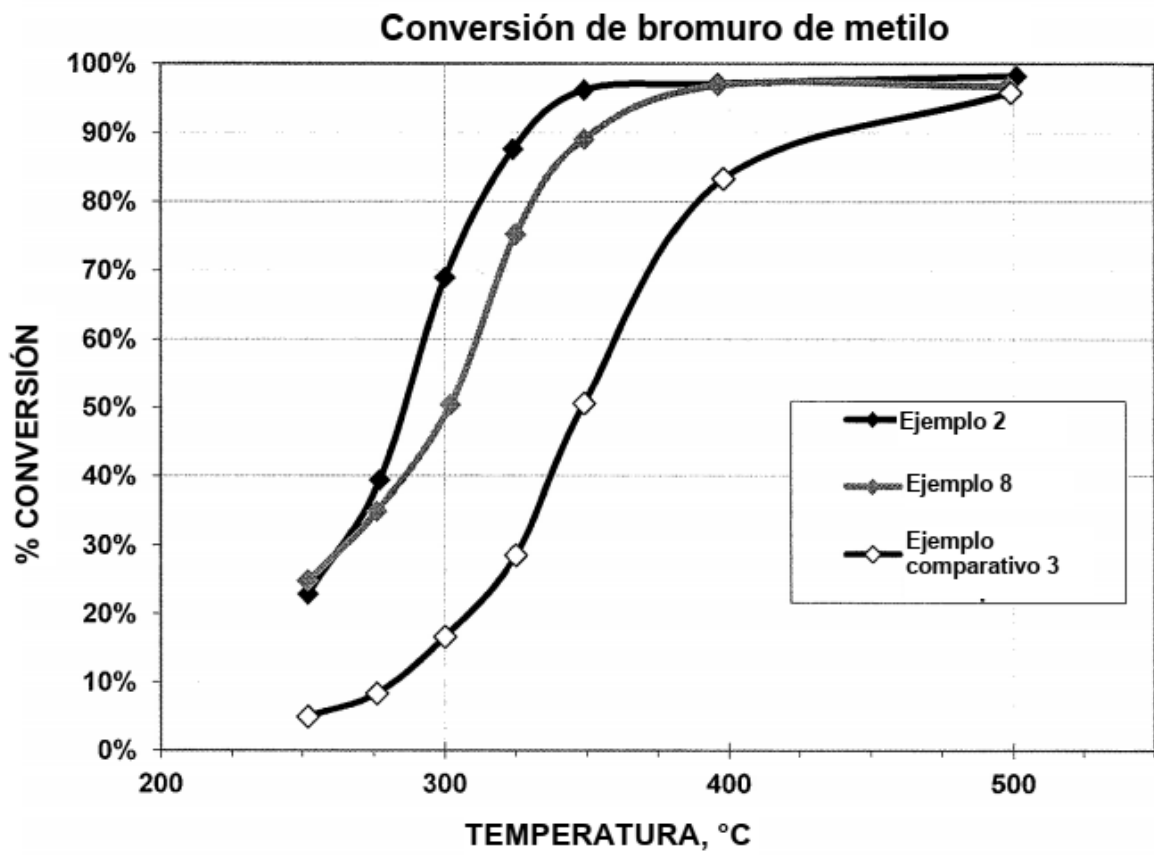
**Figura 8**

**FIGURA 9**

**FIGURA 10**

**FIGURA 11**

**FIGURA 12**

**FIGURA 13**

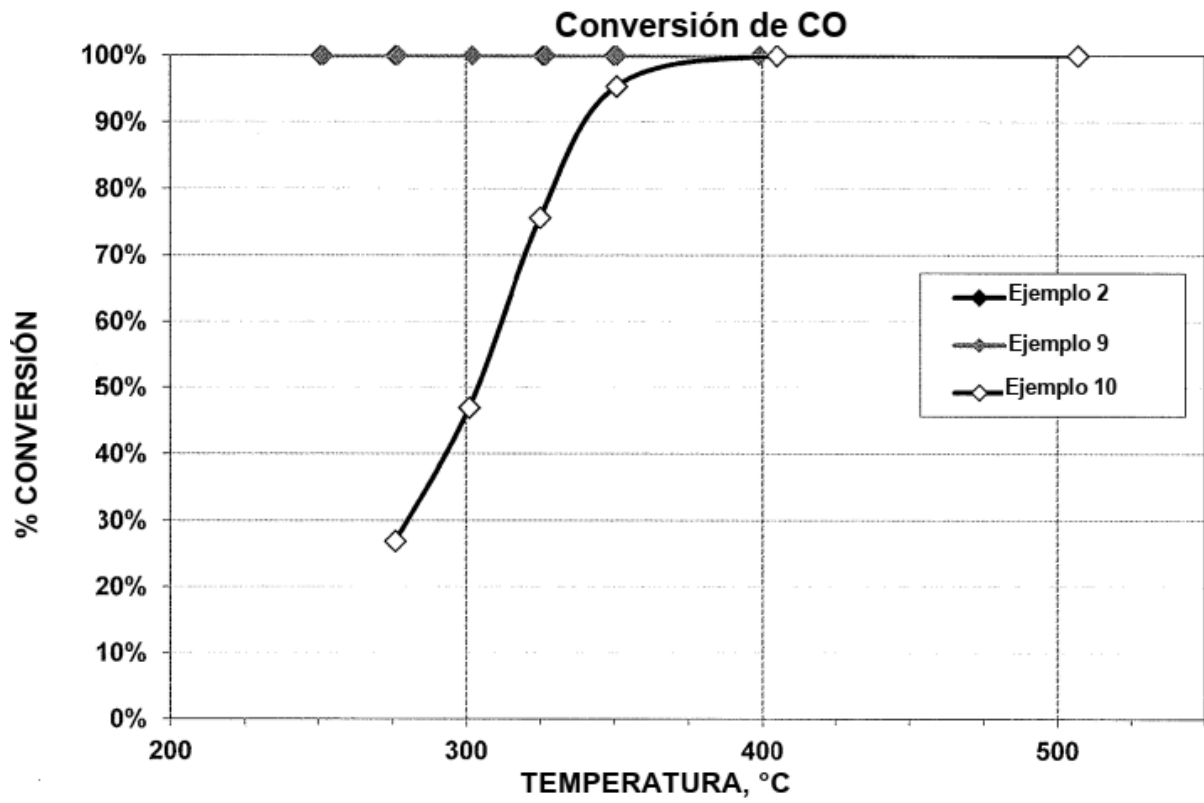
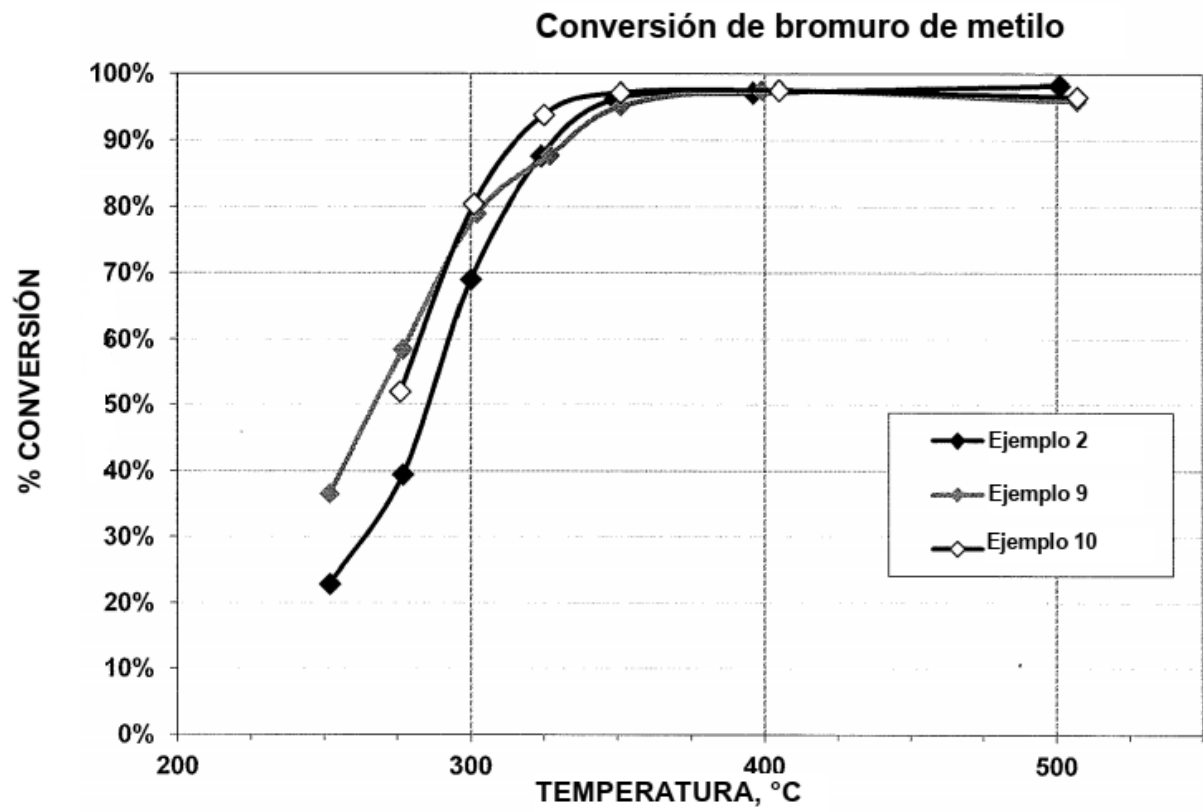
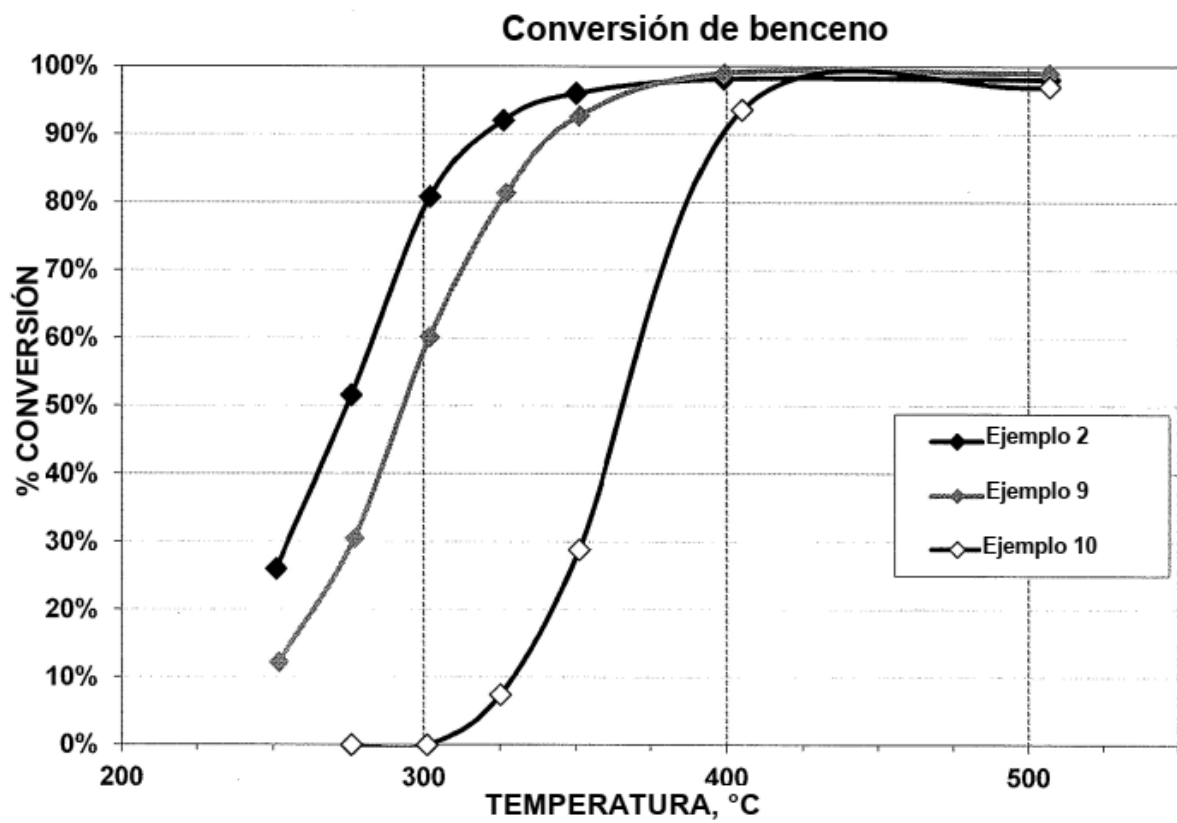
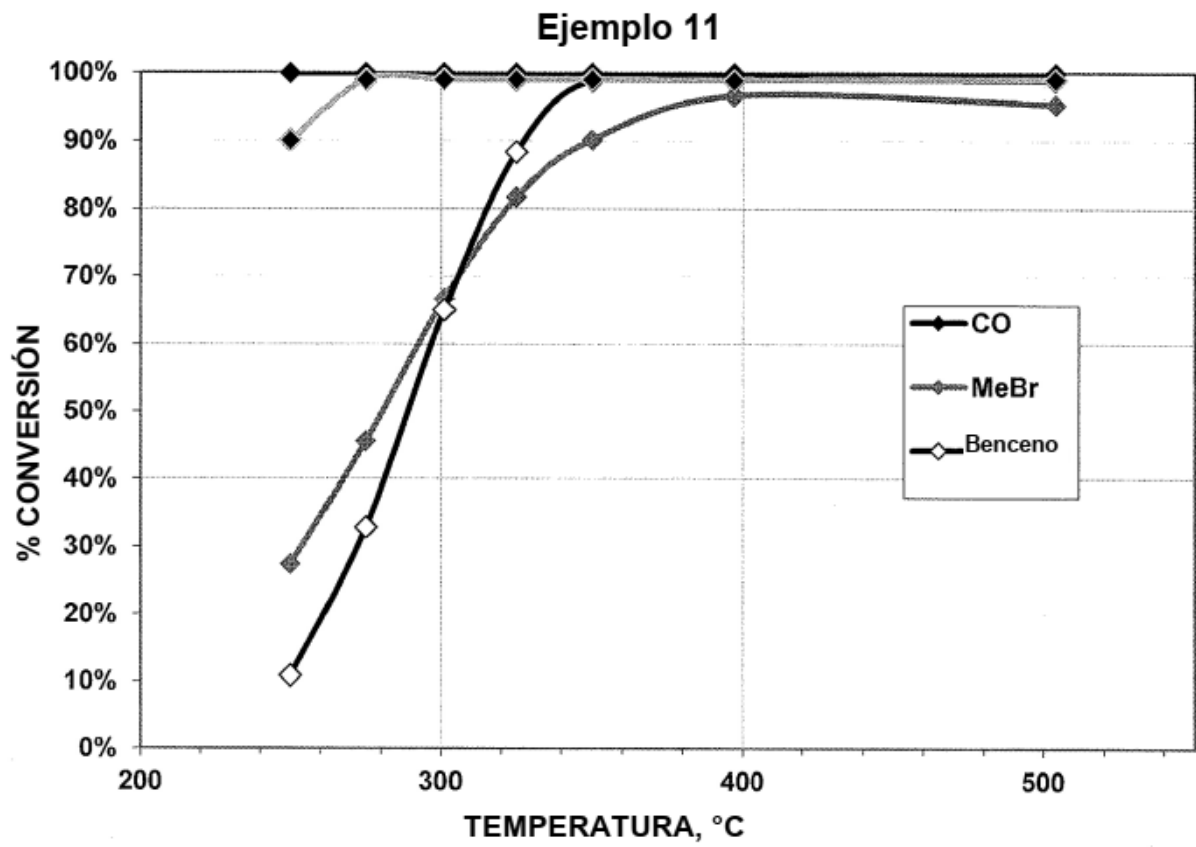


FIGURA 14

**FIGURA 15**

**FIGURA 16**

**FIGURA 17**