

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 952**

51 Int. Cl.:

**C01B 21/26** (2006.01)

**C01B 21/28** (2006.01)

**B01J 8/00** (2006.01)

**B01J 8/04** (2006.01)

**B01J 19/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2008** **E 08172820 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016** **EP 2202201**

54 Título: **Catalizadores de oxidación de amoníaco**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.09.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ESTENFELDER, MARVIN y**  
**CREMONA, ALBERTO**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 582 952 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 oxidación de amoníaco.

5 La presente invención se refiere a una unidad catalizadora de oxidación de amoníaco formada por un par de bloques de tipo panal, que comprenden un catalizador de oxidación de amoníaco e, intercalada entre ellos, una capa de material espumado.

10 Durante muchos años, los catalizadores para la oxidación de amoníaco han estado formados por mallas o telas metálicas de platino o sus aleaciones con otros metales preciosos.

15 Dichos catalizadores presentan una buena actividad y una buena selectividad, pero presentan la desventaja de que el catalizador no sólo es muy caro, sino que además sufre una pérdida significativa de platino a las elevadas temperaturas de la reacción de oxidación, lo que provoca una vida útil baja del catalizador, que debe por ello sustituirse con frecuencia.

Por lo tanto, es deseable dar a conocer un sustituto de dicho catalizador de metal precioso.

20 Es bien conocido que los óxidos de metales como manganeso, hierro, níquel o, especialmente, cobalto, utilizados a menudo junto con uno o más óxidos de metales de tierras raras, presentan actividad para la oxidación del amoníaco.

25 El documento CN-A-86/108 985 describe una composición catalítica de fórmula  $\text{La}_{1-x}\text{CeCoO}_3$  (donde x es un número comprendido entre 0 y 1), que presenta una estructura de perovskita, que presenta una buena actividad y una buena selectividad cuando se somete a ensayo a pequeña escala, que disminuyen cuando se opera a las temperaturas utilizadas habitualmente para la oxidación de amoníaco (800°C-1.000°C).

30 El documento US P 4 963 521 describe un catalizador de gases de escape que, en una forma de realización, está formado por una cordierita de tipo panal recubierta con una primera capa de alúmina gamma mezclada con una menor proporción de óxido de circonio y óxido de cerio, y una segunda capa formada por óxido de cobalto o platino, rodio y paladio.

No se hace ninguna mención al hecho de que el catalizador pueda utilizarse para la oxidación de amoníaco.

35 El documento US P 5 217 939 describe un catalizador de oxidación de amoníaco obtenido mediante el revestimiento de un sustrato cerámico o metálico reticulado espumado con óxido de cobalto o con un metal noble.

40 El revestimiento se obtiene mediante la inmersión del sustrato espumado en una solución de un carboxilato de cobalto, o de un metal noble, la extracción del sustrato de la solución y la calcinación a una temperatura comprendida entre 260°C y 800°C (a la que el carboxilato de cobalto se convierte en óxido y el carboxilato del metal noble se reduce al metal).

Las espumas cerámicas presentan un número de poros por pulgada lineal comprendido entre 10 y 100 (4-40/cm); 30 poros en los ejemplos.

45 La conversión de amoníaco a NO utilizando la espuma recubierta de óxido de Co es del 92-95%; utilizando la espuma recubierta con Pt, es del 97-100%.

Es necesario un tratamiento posterior para convertir el óxido nítrico (NO a NO<sub>2</sub>) y después a ácido nítrico.

50 Por lo tanto, se necesitan catalizadores más eficientes y económicos en la producción de ácido nítrico.

55 En el documento US P 5 690 900 se describen unos catalizadores más eficientes que producen rendimientos relativamente elevados de NO<sub>2</sub>. Los catalizadores están formados por cerámica porosa (200-600 celdas por pulgada cuadrada, es decir, 14-24 celdas por pulgada lineal = 5-9 celdas/cm) revestida mediante por lo menos tres capas: la primera está formada por alúmina con una proporción menor de óxido de cerio y óxido de circonio, la segunda por óxidos de cobalto, circonio y cerio, la tercera por platino metálico.

60 Las capas se obtienen mediante la inmersión del cuerpo cerámico poroso en una suspensión de alúmina, óxido de circonio y nitrato de cerio, la extracción de la estructura cerámica impregnada y su calcinación a una temperatura comprendida entre 600°C y 1.000°C.

La superficie específica resultante es de 80-120 m<sup>2</sup>/g.

65 La cerámica recubierta de este modo se sumerge en una solución de acetato de cobalto, nitrato de cerio y acetato de circonio, se extrae de la solución y se calina a 600-1.000°C.

La última capa se obtiene mediante la inmersión en una solución de oxalato de platino y la calcinación a 600-1.000°C de la estructura extraída de la solución del tratamiento anterior. La conversión de amoníaco en NO/NO<sub>2</sub> es del 95-100%, con una relación NO/NO<sub>2</sub> comprendida entre 75/25 y 60/40.

5 La patente US nº 4.820.678 describe cintas de aleación de tipo panel recubiertas con un catalizador con estructura de perovskita (ABO<sub>3</sub>) o de espinela (A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub>), donde A comprende cationes de metales de tierras raras, B, en la estructura de perovskita, se selecciona entre cationes de manganeso, cobre y níquel, y en la estructura de espinela se selecciona entre hierro y níquel.

10 El catalizador se utiliza para la purificación de gases de desecho industrial, gases de escape de automóviles y para la purificación del aire.

15 Las cintas de tipo panel se obtienen perforando bandas de aleación de Fe-Cr-Al o Fe-Ni-Al con un espesor de aproximadamente 0,05-0,12 mm separadas a una distancia de aproximadamente 1,1-1,2 mm entre sí para formar pequeños orificios de 0,4 x 0,4 mm.

20 La pante US nº 6.451.278 describe un sistema catalítico de dos etapas para la oxidación catalítica de amoníaco, en el que la primera etapa es una capa de mallas platinoideas y la segunda etapa es un empaquetamiento de capas que comprende 2-5 bloques de tipo panel separadas por espacios de estructura catalítica, en la que se inserta —aunque no necesariamente— un material inerte permeable a gases entre los bloques (en los ejemplos, se utiliza una malla de Ni-Cr con una altura de 1,5 mm o 2 mm).

25 La tarea llevada a cabo por los 2-5 bloques de tipo panel consiste en reducir la pérdida sustancial de platinoideas que se produce durante todos los procesos de conversión a alta temperatura de amoníaco llevados a cabo con mallas platinoideas. Por lo tanto, se obtiene una mayor vida útil del sistema catalítico y, en consecuencia, un mayor rendimiento del producto deseado.

30 No se produce ninguna mezcla del flujo de gases antes de su entrada en los bloques de tipo panel; la mezcla del flujo de gases que pasa a través de la malla de Ni-Cr puede considerarse despreciable.

35 En el ejemplo 3, en el que no se utiliza ninguna malla de Ni-Cr pero se ajusta una distancia de 5 mm entre los bloques sin utilizar reguladores de espacio, la conversión total del amoníaco es del 98,1%, el 94,3% de la cual se debe a la etapa que utiliza mallas platinoideas y el resto se debe a la etapa de panel, en la que la conversión del amoníaco es del 67,3%. Estos resultados muestran que la utilización de los 2-5 bloques de tipo panel separados por espacios como único catalizador, sin las mallas platinoideas, da lugar a un porcentaje bajo de conversión del amoníaco.

### Objetivos

40 Un objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer catalizadores de oxidación de amoníaco comprendidos en estructuras de tipo panel (en las que, debido a su estructura tubular, no tiene lugar ninguna mezcla radial del flujo de gases y, por lo tanto, no se produce una conversión satisfactoria de los reactivos) que pueden proporcionar un alto rendimiento catalítico en términos de actividad y selectividad, y de alta productividad específica referida al volumen del lecho de estructura de tipo panel y el peso del catalizador.

### Descripción de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas 1-13.

50 Los catalizadores para la oxidación de amoníaco según la presente invención están formados por una o más unidades catalíticas, cada una de las cuales está formada por un par de bloques con estructura de tipo panel, que comprenden un catalizador de oxidación de amoníaco, presentando cada uno de dichos bloques, intercalada entre ellos, una capa que desempeña la función de mezclar uniformemente el flujo de gases reactivos.

55 Los bloques presentan una altura inferior a 15 cm y superior a 2 cm, preferentemente una altura no superior a 10 cm y más preferentemente no superior a 6 cm. La altura de la capa intercalada es superior a 0,5 cm y no superior a 3 cm, preferentemente no superior a 2 cm, y está formada por material espumado con celdas abiertas conectadas aleatoriamente.

60 El término estructura de tipo panel se refiere a una estructura formada por orificios pasantes tubulares no interconectados. Tal como se ha indicado, en la estructura anterior la capa intercalada desempeña la función de mezclar completamente el flujo de gases que sale del primer bloque de tipo panel, en el que, debido al flujo laminar de tipo pistón que se produce en el interior de los orificios pasantes tubulares no interconectados, no se produce ninguna mezcla radial, lo que permite una mejor conversión dentro del segundo bloque.

65 El flujo laminar de tipo pistón dentro de los orificios pasantes tubulares de los bloques favorece el mantenimiento de

una concentración constante de los reactivos en contacto con el catalizador que recubre las paredes de los orificios pasantes.

5 Preferentemente, el material del bloque de tipo panal es cerámico o metálico; también se puede utilizar cualquier otro material resistente a las altas temperaturas de la reacción de oxidación de amoníaco. Por ejemplo, el material del bloque de tipo panal puede ser una perovskita del tipo  $ABO_3$ , en la que A es un elemento de tierras raras o un elemento alcalinotérreo, o mezclas de los mismos, y B es un elemento de metal de transición o mezclas de los mismos.

10 En una forma de realización, la densidad de celdas de los bloques de tipo panal puede variar entre 3 celdas/cm y 10 celdas/cm; la densidad de poros del material espumado puede estar comprendida entre 4 poros/cm y 20 poros/cm.

Existen bloques comerciales de tipo panal disponibles a través de Emitech, Alemania; y espumas comerciales a través de Hi-Tech Ceramics, Nueva York, Estados Unidos.

15 Resultan preferidas la alúmina alfa espumada y las espumas reticuladas con celdas abiertas conectadas aleatoriamente. También se pueden obtener bloques de aleación de tipo panal utilizables a partir de cintas preparadas de acuerdo con el documento US P 4 820 678.

20 En la unidad de estructura de tipo panal según la presente invención se puede utilizar cualquier tipo de catalizador de oxidación de amoníaco. El catalizador final se puede obtener mediante

a) el revestimiento de una estructura monolítica de tipo panal inerte con el elemento activo, o

25 b) la extrusión del elemento activo en polvo para obtener una estructura monolítica de tipo panal.

Un catalizador preferido comprende unos óxidos mixtos de cobalto, manganeso y metales de tierras raras con una composición, expresada en porcentaje en peso de CoO, MnO y óxido de tierra rara en el estado más bajo de valencia, tal como se expone a continuación: 20-45% de CoO, 50-60% de MnO, 0,5-20% de óxido de metal de tierras raras, preferentemente  $La_2O_3$  y sus mezclas con  $CeO_2$ . Los óxidos mixtos están fijados sobre óxidos metálicos inorgánicos porosos, preferentemente alúmina gamma. Los catalizadores de este tipo que contienen CuO en lugar de CoO y la preparación de los mismos se describen en el documento WO 2008-090450.

30 Se describen ejemplos de otros catalizadores utilizables en los documentos US P 5 217 939 y 5 690 900, y en el documento WO 99/25650. Otros ejemplos son el catalizador de tipo perovskita ( $ABO_3$ ) y el de tipo espinela ( $AB_2O_4$ ).

La unidad catalizadora permite obtener una conversión elevada del amoníaco a NO.

40 Las condiciones de la reacción de oxidación son: temperatura comprendida entre 200°C y 900°C, presión comprendida entre 1 bar y 12 bar abs., GHSV de 8.000-100.000  $h^{-1}$ .

Debido a su estructura específica, la unidad ofrece ventajas con respecto a la contrapresión y aumenta el rendimiento espacio-tiempo, ya que la productividad de las plantas existentes se puede cargar más intensamente.

#### 45 **Ejemplo 1**

Una unidad catalizadora formada por tres unidades de bloques de cerámica de estructura de tipo panal, cada uno de 5 cm de altura, 62 celdas/cm<sup>2</sup> y que incluyen dos capas de alúmina alfa espumada, cada una de 2 cm de espesor, intercaladas alternando un bloque de monolito y una espuma hasta que las cinco estructuras están dispuestas en cascada, se preparó mediante la inmersión de los bloques en una suspensión acuosa que contenía alúmina gamma molida hasta un tamaño comprendido entre 1  $\mu m$  y 10  $\mu m$  sobre la que estaba fijado un catalizador de óxidos mixtos con una composición expresada en porcentaje en peso de CoO, MnO y  $La_2O_3$ , del 37,4% de CoO, el 53,4 de MnO% y el 9,2% de  $La_2O_3$ . El catalizador fijado también comprendía Pt en una cantidad del 0,1-0,2% en peso. Dichos óxidos de metales de transición están fijados sobre alúmina gamma en una cantidad total del 20% en peso. La suspensión acuosa está compuesta, además, por agua desionizada y se acidifica hasta un pH de 4 con ácido acético.

60 El catalizador se preparó mediante la impregnación de alúmina gamma con una solución acuosa de nitrato de lantano ( $La(NO_3)_3$ ).

A continuación, el soporte impregnado se secó a 110°C, se calcinó a 600°C y a continuación se impregnó con una solución acuosa de nitrato de manganeso ( $Mn(NO_3)_2$ ), nitrato de cobalto ( $Co(NO_3)_2$ ) y  $Pt(NH_3)_4Cl_2$ , y se secó a 120°C.

65 Se utilizó un volumen de solución igual al 100% del volumen de poros de alúmina para la impregnación.

Los bloques sumergidos se extrajeron de la suspensión acuosa y se calcinaron a 500°C para obtener la reducción de los iones de platino a platino metálico.

5 La unidad obtenida de este modo se introdujo en un reactor para la oxidación de amoníaco. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: GHSV = 10.000 h<sup>-1</sup>, temperatura de las mezclas de gases tomada a la entrada de la unidad catalizadora de 550°C, presión de 1 bar y concentración de amoníaco igual al 1% v/v en el aire.

La conversión del amoníaco en NO fue mayor del 96%.

#### 10 **Ejemplo comparativo 1**

Una unidad catalizadora similar a la utilizada en el ejemplo 1, pero que no comprendía las capas de alúmina espumadas, se utilizó en un ensayo de oxidación de amoníaco llevado a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

15

La conversión del amoníaco en NO fue del 87%.

#### **Ejemplo comparativo 2**

20 Se preparó una unidad catalizadora formada por un único bloque cerámico de estructura de tipo panal con 15 cm de altura y 62 celdas/cm<sup>2</sup> de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, y se utilizó en un ensayo de oxidación de amoníaco llevado a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

25

La conversión del amoníaco en NO fue de 74%.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizadores para la oxidación de amoníaco formados por una o más unidades catalíticas, formada cada una de ellas por un par de bloques que presentan una estructura de tipo panal, que comprenden un catalizador de oxidación de amoníaco, presentando cada uno de dichos bloques una altura inferior a 15 cm y superior a 2 cm e intercalada entre los mismos una capa que desempeña la función de mezclar uniformemente el flujo de gas reactivo que presenta una altura superior a 0,5 cm y no superior a 3 cm, formada por material espumado que presenta unas celdas abiertas conectadas aleatoriamente.
- 10 2. Unidad catalizadora según la reivindicación 1, en la que la capa espumada intercalada presenta una altura de 0,5-2 cm.
- 15 3. Unidad catalizadora según la reivindicación 1 o 2, en la que la altura de cada uno de los bloques es desde 2 a 6 cm.
4. Unidad catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la densidad de las celdas de los bloques de tipo panal está comprendida entre 3 y 10 celdas/cm, y la densidad de los poros del material espumado es de 4 a 20 poros/cm.
- 20 5. Unidad catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que los bloques están formados por un material cerámico o metálico.
- 25 6. Unidad catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el material cerámico de los bloques que presentan una estructura de tipo panal presenta una estructura perovskítica de tipo  $ABO_3$ , en la que A es un elemento de tierras raras o un elemento alcalinotérreo, o sus mezclas, y B es un elemento de metal de transición o sus mezclas.
- 30 7. Unidad catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que los bloques presentan un número de celdas por cm que puede ser el mismo o diferente para cada uno de los bloques en la unidad catalítica, desde 3 a 10, y en la que el número de poros por cm de la capa espumada es de 4 a 20.
- 35 8. Unidad catalizadora según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la capa espumada está formada por alúmina espumada.
- 40 9. Unidad catalizadora según las reivindicaciones 1 a 8, en la que el catalizador de oxidación de amoníaco se encuentra en forma de revestimiento obtenido mediante la inmersión de los bloques en una suspensión acuosa que contiene alúmina gamma que presenta soportado sobre la misma un catalizador de óxidos mixtos de una composición expresada en porcentaje en peso de CoO, MnO y óxidos de metales de tierras raras en el estado más bajo de valencia de 20-45% de CoO, 50-60% de MnO y 0,5-20% de óxidos de metales de tierras raras, la extracción de los bloques de la suspensión acuosa y la calcinación de los mismos.
- 45 10. Unidad catalizadora según la reivindicación 7, en la que el óxido de metal de tierras raras es  $La_2O_3$  y sus mezclas con  $CeO_2$ .
- 50 11. Unidad catalizadora según la reivindicación 7, en la que el revestimiento catalítico presente sobre los bloques comprende 0,001-1% en peso de Pt.
12. Procedimiento de oxidación de amoníaco, en el que el catalizador utilizado está formado por una o más unidades catalizadoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
13. Procedimiento de oxidación de amoníaco según la reivindicación 12, que se lleva a cabo a unas temperaturas desde 200°C a 900°C, una presión de 1 a 12 bar abs. y una GHSV desde 8.000 a 100.000  $h^{-1}$ .