

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 445**

51 Int. Cl.:

B01J 23/00 (2006.01)

C01B 21/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2014 PCT/EP2014/051426**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2014 WO14114763**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2014 E 14701381 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2948243**

54 Título: **Catalizador de oxidación de amoniaco para la producción de ácido nítrico a base de orto cobaltatos de itrio-gadolinio**

30 Prioridad:

28.01.2013 NO 20130146

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

02.11.2018

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
Drammensveien 131, P.O. Box 343 Skøyen
0213 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**WALLER, DAVID;
GRØNVOLD, MARIANNE, SØBYE y
SAHLI, NIBAL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 688 445 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 oxidación de amoníaco para la producción de ácido nítrico a base de orto cobaltatos de itrio-gadolinio

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un componente catalíticamente activo de un catalizador, que comprende óxidos de fase individual, basado en sistemas mixtos de óxido de orto-cobaltato de itrio-gadolinio, comprendiendo los catalizadores el componente catalíticamente activo, y métodos de oxidación de amoníaco e hidrocarburo en presencia de dichos catalizadores que comprenden dicho componente catalíticamente activo.

Antecedentes de la invención

15 Actualmente, el ácido nítrico se produce industrialmente por medio de oxidación catalítica de amoníaco, sobre un catalizador de platino o material textil a base de aleación de platino. Este proceso, conocido como proceso Ostwald, ha permanecido esencialmente sin modificación alguna, desde su concepción en las primeras décadas del siglo veinte. La patente de Ostwald tiene fecha de 1902 y cuando se combina con el desarrollo de Haber de síntesis de amoníaco, en 1908, tiene lugar la base para la producción comercial de ácido nítrico, la cual se usa en la actualidad.

20 La combustión de amoníaco se lleva a cabo sobre un catalizador de aleación o metal a base de platino de una malla metálica o material textil o red. Los materiales textiles más superiores tienen composiciones optimizadas para la combustión de amoníaco, y se denominan materiales textiles de combustión. Los materiales textiles con otras composiciones pueden estar localizados por debajo de los materiales textiles de combustión, y estos desempeñan otras funciones, como las descritas a continuación. La pila completa de materiales textiles se denomina pila de materiales textiles. Los materiales textiles se producen bien por tejido o tricotado.

25 Las temperaturas de operación de las plantas son normalmente de 830 a 930 °C y el intervalo de presiones es de 100 kPa a 1500 kPa. Normalmente, los materiales textiles de combustión se ubican en la planta entre seis meses y dos años, dependiendo de las condiciones de operación de la planta. Las plantas que operan a presión elevada normalmente tienen campañas más cortas que las plantas de baja presión.

30 La duración de la campaña viene determinada por una pérdida de la selectividad del catalizador, hasta el producto de óxido nítrico deseado, a través de una mayor formación de sub-productos no deseados de nitrógeno y óxido nitroso. La pérdida de selectividad está relacionada con un número de fenómenos. Durante la combustión, se pierde platino a través de la formación de vapor de PtO_2 . Parte del platino se puede recuperar por medio de la instalación de materiales textiles a base de metal de platino, directamente por debajo de los materiales textiles de combustión a base de platino. El vapor de PtO_2 experimenta aleación con paladio, por tanto, el platino queda retenido en la zona catalíticamente activa. No obstante, debido al agotamiento de platino en la zona de combustión superior de la pila de material textil, no todo el amoníaco experimenta combustión de forma inmediata. Si el amoníaco experimenta combustión en la región de material textil de paladio, la selectividad frente a óxido nítrico se reduce, y en segundo lugar, si amoníaco y óxido nítrico coexisten en la fase de vapor durante un período de tiempo, se reduce el óxido nítrico por parte del amoníaco, a través de una reacción homogénea. Esto conduce a pérdidas tanto de óxido nítrico como de amoníaco. Un mecanismo final para la pérdida de selectividad se encuentra relacionado con el hecho de que el platino se pierde a partir de los materiales textiles de combustión a una velocidad más elevada que los otros elementos de aleación (normalmente rodio). Esto conduce a un enriquecimiento de rodio de la superficie del material textil lo cual conduce a pérdida de selectividad.

35 Durante los últimos sesenta años, se han llevado a cabo muchos intentos para sustituir el catalizador costoso de combustión a base de platino por otros catalizadores de bajo coste, a base por ejemplo de óxidos metálicos. Hasta la fecha, el único catalizador a base de óxido comercialmente disponible para la combustión de amoníaco se desarrolló por parte de Incitec Ltd (Australia). Este se basa en una fase de óxido de cobalto. No obstante, en términos de su selectividad de combustión de amoníaco hasta el producto de óxido nítrico deseado, su rendimiento es inferior al de los sistemas a base de platino. Los sistemas a base de óxido de cobalto han mostrado niveles de selectividad de alrededor de un 90 %, en unidades comerciales, en comparación con un 94 a un 98 % logrados con los catalizadores a base de platino.

40 El uso de óxidos mixtos con estructura de perovskita, tales como cobaltato de lantano romboédrico, como catalizadores para la oxidación de amoníaco, ha suscitado mucho interés. No obstante, cuando se consideran las condiciones a que se encuentra sometido el catalizador en una oxidación industrial de amoníaco, se puede apreciar claramente que no resultan apropiadas por motivos de estabilidad. La oxidación de amoníaco a escala industrial, tiene lugar a temperaturas de 830 a 930 °C y a presiones de 100 kPa a 1500 kPa. La concentración de amoníaco está dentro del intervalo de un 8,5 a un 12 % en moles, dependiendo de las condiciones de la planta, consistiendo el resto del gas en aire. De este modo, una corriente de alimentación de gas para oxidación tiene una composición de aproximadamente un 10 % en moles de NH_3 , un 18,7 % en moles de O_2 y nitrógeno de equilibrio. Cuando el amoníaco se oxida hasta NO_x ($NO + NO_2$), con una eficacia de un 95 %, la composición de gas es de aproximadamente un 9,5 % en NO_x , un 6 % de O_2 y un 15 % de vapor de agua (El equilibrio de la composición de

gas es nitrógeno y unas 800 a 2000 ppm de N_2O). De este modo, el catalizador de oxidación de amoníaco se somete a temperaturas elevadas y a un entorno gaseoso que contiene oxígeno y vapor de agua. Estas son las condiciones ideales para la evaporación de iones metálicos, en forma de hidróxidos y oxihidróxidos. De este modo, el material se pierde de la zona de reacción catalítica en forma de especies de fase de vapor, el cual se deposita a su vez aguas abajo en una zona del enfriador del sistema de reactor.

Si se considera la evaporación de los óxidos mixtos (aquellos que contienen más de un componente metálico), de la manera más frecuente tiene lugar un proceso de evaporación incongruente. Esta es la situación en la que un componente del óxido tiene una velocidad de evaporación mayor que el otro o los otros. Si se considera el sistema de perovskita y cobaltato de lantano, cuando se calienta en una atmósfera que contiene oxígeno y vapor de agua, las especies de cobalto, tales como $CoOOH$, tienen presiones de vapor mucho más elevadas que las especies de lantano dominantes $La(OH)_3$. El efecto de esto es que el cobalto se evapora en mayor medida que el lantano - de este modo se produce una evaporación incongruente. El resultado de la evaporación preferente de cobalto es que a su vez, el límite no estequiométrico de la perovskita X de cobalto y lantano se ve superado ($LaCo_{1-x}O_3$ en la que X y $0 < X \approx < 0,03$). Cuando se supera el límite, La_2O_3 precipita. Cuando se opera, La_2O_3 no tiene ningún efecto negativo sobre el rendimiento del catalizador. No obstante, cuando la planta cesa su operación o cuando arranca, el catalizador de óxido queda expuesto al aire ambiente. Durante el enfriamiento al aire, el La_2O_3 libre se hidrata; formando $La(OH)_3$. Un mol de La_2O_3 forma dos moles de $La(OH)_3$, lo cual supone una expansión de un 50 % del volumen de las especies de lantano libre. Esto tiene como resultado una desintegración mecánica del catalizador.

Se conocen diferentes catalizadores de oxidación de tipo perovskita para su uso en las diferentes reacciones de oxidación. Los ejemplos de dichos catalizadores y reacciones se mencionan a continuación.

El documento WO 2006/010904 se refiere a un proceso de oxidación en el que el catalizador de oxidación de perovskita tiene fórmula ABO_3 en la que A es uno o más de cationes metálicos seleccionados entre bismuto y metales lantánidos y B representa uno o más cationes seleccionados entre metales de transición. El uso de Y como se describe en la aplicación de los inventores no se menciona. Los catalizadores de oxidación de perovskita particularmente mencionados son $GdCoO_3$ y $GdGeCoO_3$. Se sabe que Ce es bastante hidrocópico. En las aplicaciones de oxidación de amoníaco, se pierde más cobalto que cationes de "sitio A" a través de evaporación. Por tanto, en cierto momento se produce la precipitación de los óxidos de sitio A. Cuando se apaga el reactor de forma periódica, el catalizador queda expuesto a vapor de agua del entorno ambiental. Esto conduce a la formación de óxidos metálicos susceptibles y a la ruptura física/mecánica del catalizador.

La presente solicitud de patente también se refiere a procesos de oxidación y se menciona oxidación tanto de hidrocarburos como de amoníaco. El problema que se pretende solucionar, no obstante, consiste en reducir el envenenamiento por azufre de los catalizadores de oxidación de perovskita, a medida que el envenenamiento por azufre reduce tanto la actividad como la selectividad. El problema se soluciona cuando los cationes A y B de los catalizadores de oxidación de perovskita están seleccionados de forma que, a la temperatura de operación del proceso, no se forme ningún sulfato de metal estable.

En Baiker et al.; "Influence of the A-site cation in $ACoO_3$ (A= La, Pr, Nd y Gd) perovskite-type oxides on catalytic activity for methane-combustion", *Journal of Catalysis* (1994), 146(1), p. 268-76, se comenta el efecto de los iones de las tierras raras (La, Pr, Nd y Gd) en los catalizadores de tipo perovskita $ACoO_3$ sobre el comportamiento térmico y la actividad catalítica para la oxidación de metano.

Zhao Fuhou, Lu Caiyun, Li Wan; "Rare earth element-containing perovskite-type catalysis for catalytic oxidation of pyridine", *Environmental Chemistry* (1987), 6(4), 16-20. Se ha estudiado el efecto catalítico de compuestos de perovskita que contienen tierras raras en la oxidación de piridina. Se encontró que $DyCoO_3$, $LaCoO_3$, $DyMnO_3$ y $GdCoO_3$ tenían buena eficiencia en la conversión de piridina.

Viswanathan et al., "Kinetics and mechanism of carbon monoxide oxidation on rare ortho-cobaltites". *Indian Journal of Technology* (1984), 22(9), p. 348-52. Se propuso un mecanismo provisional para la oxidación catalítica de CO sobre $LnCoO_3$ (Ln = La-Ho).

A continuación, se mencionan ejemplos de otros catalizadores y reacciones.

El documento US 3 888 792 describe un óxido de espinela de cobalto, Co_3O_4 , combinado con una fase de soporte de óxido de tierras raras o itrio, escandio. De este modo, esto es un material compuesto que contiene dos o más óxidos y en el que el cobalto en el catalizador activo permanece en estructura de espinela y no es un catalizador con estructura de perovskita como se describe en la presente invención. El catalizador se puede usar en procesos industriales de oxidación como por ejemplo en la oxidación de amoníaco, pero ninguno de los ejemplos proporcionan resultados comparables al uso de materiales textiles. No se insinúa el modo de obtener más eficiencia en la velocidad de conversión o niveles bajos de N_2O . El problema que se pretende solucionar de acuerdo con la presente patente consiste en obtener un catalizador con mejor resistencia mecánica, pero el problema de la resistencia mecánica es diferente de la solicitud de los inventores, en la cual se debe evitar el hinchamiento del catalizador.

Zhang et al., *Journal of Chinese Ceramic Society*, Vol 40, Febrero 2012, páginas 289 a 293, describen un óxido mixto de fase individual que contiene itrio (o itrio y gadolinio), bario y cobalto $Y_{1-x}Gd_xBaCoO_{7+d}$. La estructura es

hexagonal con parámetros de estructura reticular de aproximadamente 6,29 y 10,25 angstrom. La relación de metal entre (Y + Gd): Ba: Co es de 1:1:4, con un contenido de oxígeno de 7 a 7,2. En esta estructura, el itrio y el gadolinio tienen un estado de valencia de +3; el bario tiene un estado de valencia de más dos. Para un equilibrio de carga el estado de oxidación medio del cobalto está entre 2,25 y 2,35. La estructura también posee cuatro sitios de metal distintos dentro de la estructura reticular. Un sitio ocupado por itrio y gadolinio, un sitio ocupado por bario y dos sitios ocupados por cobalto. Esta estructura es muy distinta de la fase $Y_{1-x}Gd_xCoO_3$ de los inventores. La fase $Y_{1-x}Gd_xCoO_3$ puede considerarse como una fase ABO₃, en la que Gd y o Y ocupan el sitio A y el cobalto ocupa el sitio B. El estado de oxidación medio del cobalto en $Y_{1-x}Gd_xCoO_3$ es 3. De este modo, ambas composiciones, la estructura cristalina y el uso son bastante diferentes de las de la invención. No existe ninguna insinuación sobre el uso de estas estructuras como componentes catalíticamente activos.

La solicitud de patente de Estados Unidos 2012/0088936 describe un catalizador con una fórmula general $Ln_2M_yCu_{1-x-y}Pd_xO_{4+d}$. Esta fase se clasifica como fase de Ruddlesden-Popper, que tiene una fórmula general $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, en la que n es un número entero (es decir, es una estructura de tipo A₂BO₄). En el caso de la patente de Estados Unidos, n = 1, A = (La, Pr, Nd, Sm o Eu) más (Y, Ce, Yb, Ca, Sr o Ba) y M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Al. La estructura también contiene cobre y paladio. Esta fase es bastante distinta de $Y_{1-x}Gd_xCoO_3$ de los inventores, que tiene una estructura de orto-cobaltato ABO₃. De este modo, la presente patente describe un catalizador con otra estructura y, tampoco existe insinuación alguna sobre si se podría usar como catalizador de oxidación o especialmente para la oxidación de amoniaco.

El documento WO 2009/054729 describe un catalizador para la producción de óxido nítrico a partir de amoniaco y oxígeno. El catalizador tiene la composición $A_{(n+1-x)}B_xC_{n(1-y)}D_{ny}O_{(3n+1)+d}$, en la que A es un lantánido (La, Gd, Nd, Sm) o itrio, B es un catión alcalinotérreo (Ca, Sr o Ba), C es Fe y D es Cr, Mn, Ni, Ce, Ti, Co o Mg, en la que A, B, C y D están seleccionados de forma independiente uno de otro. El catalizador tiene una elevada selectividad frente a óxido nítrico y una baja temperatura de ignición en el reactor. El documento WO 2009/054729 se refiere de forma adicional a un método para la producción de un gas que comprende óxido nítrico por medio del catalizador de la presente invención. El gas producido tiene un contenido muy bajo de óxido nitroso.

Sumario de la invención

El objetivo de la invención es encontrar un sistema de óxido apropiado para su uso como catalizador de oxidación. Otro objetivo adicional consiste en encontrar un catalizador especialmente para la oxidación de amoniaco en el que se eviten los problemas con el hinchamiento del catalizador. Otro objetivo consiste en encontrar un catalizador con elevada selectividad frente a NOx y que proporcione bajos niveles de N₂O no deseado.

Estos y otros objetivos de la invención se consiguen por medio de los sistemas de óxidos como se describe en las reivindicaciones de patente adjuntas.

La invención hace referencia, de este modo, a óxidos de fase individual estables, basados en un sistema mixto de óxido de orto cobaltato de itrio-gadolinio con la fórmula general $Y_{1-x}Gd_xCo_{1-y}M_yO_3$ en la que $1 > X > 0$, $0 \leq Y < 1$, y M es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en manganeso, hierro, cromo, vanadio y titanio, aluminio o un metal de transición, o un metal alcalinotérreo (Grupo IIA de la Tabla Periódica). Preferentemente, el sistema de óxido tiene la fórmula general $Y_{1-x}Gd_xCoO_3$, en la que $1 > X > 0$ o $Y_{1-x}Gd_xCo_{1-y}M_yO_3$ en la que $1 > X > 0$, $0 \leq Y < 1$.

Las composiciones preferidas son $Y_{0,75}Gd_{0,25}CoO_3$, $Y_{0,5}Gd_{0,5}CoO_3$, $Y_{0,25}Gd_{0,75}CoO_3$, $Y_{0,25}Gd_{0,75}Co_{0,9}Mn_{0,1}O_3$, $Y_{0,25}Gd_{0,75}Co_{0,8}Mn_{0,2}O_3$ o $Y_{0,25}Gd_{0,75}Co_{0,7}Mn_{0,3}O_3$. Estos óxidos se usan preferentemente para catalizar la oxidación de amoniaco en el proceso de Ostwald o como catalizador para la oxidación de hidrocarburos.

La invención se refiere también a un catalizador especialmente para la oxidación de amoniaco o hidrocarburos, con una fase de soporte refractario y un óxido de fase individual catalíticamente activo. El óxido de fase individual estable está basado en sistemas mixtos de óxido de orto-cobaltato e itrio/gadolinio de fórmula $Y_{1-x}Gd_xCo_{1-y}M_yO_3$ en la que $1 > X > 0$, $0 \leq Y < 1$, y M es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en manganeso, hierro, cromo, vanadio y titanio, aluminio, un metal de transición, o un metal alcalinotérreo. Los catalizadores en los cuales la fase de óxido tiene una fórmula general $Y_{1-x}Gd_xCoO_3$ en la que $1 > X > 0$, o $Y_{1-x}Gd_xCo_{1-y}M_yO_3$, en la que $1 > X > 0$, $0 < Y < 1$, o en los compuestos $Y_{0,75}Gd_{0,25}CoO_3$, $Y_{0,5}Gd_{0,5}CoO_3$ o $Y_{0,25}Gd_{0,75}CoO_3$, $Y_{0,25}Gd_{0,75}Co_{0,9}Mn_{0,1}O_3$, $Y_{0,25}Gd_{0,75}Co_{0,8}Mn_{0,2}O_3$ o $Y_{0,25}Gd_{0,75}Co_{0,7}Mn_{0,3}O_3$ resultan especialmente preferidos.

Es preferible el uso de una fase de soporte refractaria que incluya dióxido de cerio, dióxido de circonio, alúmina, óxido de itrio u óxido de gadolinio, o un óxido mixto de estos óxidos refractarios, o carburo de silicio, o fases de tipo de fosfato de circonio y sodio.

La invención también hace referencia a una reacción de oxidación que se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende un componente con fórmula general $Y_{1-x}Gd_xCo_{1-y}M_yO_3$. Preferentemente, este método es para la oxidación de amoniaco en el proceso de Ostwald donde una mezcla gaseosa que comprende amoniaco y oxígeno se convierte en presencia del catalizador. Es preferible que el catalizador tenga una selectividad frente a NOx (NO + NO₂) que supera un 90 %, y una selectividad frente a N₂O < 0,05 %.

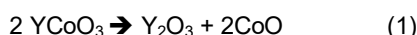
Descripción detallada de la invención

La presente invención es un catalizador para la oxidación de amoniaco a alta temperatura, que es resistente a las cuestiones de hidratación de óxidos mixtos que contienen lantano como se ha comentado con anterioridad. Una evaluación de la resistencia a la hidratación de iones metálicos grandes que pueden adoptar un estado de oxidación trivalente muestra que son los siguientes candidatos; escandio, itrio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, iterbio y lutecio.

Escandio se elimina ya que es demasiado pequeño para formar una fase de orto-cobaltato. Terbio, disprosio, holmio, erbio, iterbio y lutecio son apropiados en términos de su radio iónico y resistencia de hidratación, pero son muy costosos. No obstante, itrio y gadolinio cumplen los requisitos establecidos en términos de radio iónico, cuando se encuentran en estado de oxidación trivalente, y resistencia a la hidratación.

Itrio y cobalto, en una relación molar de 1:1, forman una fase YCoO₃ ortorrómbica estable - orto-cobaltato de itrio. Cuando esta fase mixta se somete a ensayo en condiciones de oxidación de amoniaco industrialmente relevantes (una materia prima que contiene un 10 % de amoniaco, un 18 % de oxígeno y un equilibrio de gas inerte o nitrógeno, a una temperatura de 900 °C), se produce la combustión de amoniaco para dar lugar una mezcla de NOx (NO + NO₂), N₂ y H₂O. No obstante, la selectividad frente a los óxidos que contienen nitrógeno que resultan deseables en la producción de ácido nítrico (NOx) es menor que la obtenida por medio de los catalizadores a base de platino y está dentro del intervalo de un 91,3 %.

El examen de la fase YCoO₃ antes y después del ensayo de oxidación de amoniaco, usando difracción de rayos-X en forma de polvo, muestra claramente que se ha producido una reducción de la fase de YCoO₃



Se sabe que la fase de CoO demuestra cierta actividad frente a la oxidación de amoniaco, pero la selectividad frente a los productos de NOx es baja - se producen niveles elevados de N₂ y N₂O.

El análisis termogravimétrico de YCoO₃, en aire, muestra que la fase de YCoO₃ se reduce de acuerdo con la ecuación 1, a una temperatura de 970 °C. Cuando se produce la combustión de amoniaco a 900 °C, como en las plantas industriales, la temperatura de 900 °C es la del gas producto directamente aguas abajo del catalizador. La temperatura del catalizador es significativamente más elevada que la temperatura del gas. Por tanto, YCoO₃ puro no es suficientemente estable para su uso como catalizador de oxidación de amoniaco industrial.

Gadolinio y cobalto en una relación molar de 1:1 forman una fase monoclinica GdCoO₃. Cuando esta fase de óxido mixto se somete a ensayo en condiciones de oxidación de amoniaco industrialmente relevantes, como se ha descrito anteriormente, amoniaco experimenta combustión para dar una mezcla de NOx (NO + NO₂), N₂ y N₂O. No obstante, la selectividad frente a los óxidos que contienen nitrógeno que resultan deseables en la producción de ácido nítrico (NOx) es menor que la obtenida por medio de los catalizadores a base de platino y está dentro del intervalo de un 84,8 %. Dichos catalizadores se describen, por ejemplo, en el documento WO 2006010904 A1, en el que se divulgan catalizadores apropiados de oxidación de perovskita.

La invención se describe de forma adicional a través de los siguientes ejemplos:

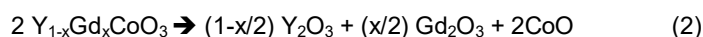
Ejemplo 1: Se sometieron a ensayo muestras de catalizadores de Y_{1-x}Gd_xCoO₃ en cuanto a su rendimiento catalítico frente a la combustión de amoniaco, en un sistema de reactor de ensayo de laboratorio. Se encontró que eran activas frente a la combustión de amoniaco con una elevada selectividad frente al producto de NOx deseado.

Tabla 1: Rendimiento de orto-cobaltatos mixtos de itrio-gadolinio Y_{1-x}Gd_xCoO₃, agitados a 900 °C, frente a la combustión de amoniaco.

Muestra	Temperatura de Ignición °C	Selectividad frente a NOx %	Emisión de N ₂ O ppm
YCoO ₃	271	91,3	50
Y _{0,75} Gd _{0,25} CoO ₃	272	94,6	20
Y _{0,5} Gd _{0,5} CoO ₃	311	96,3	40
Y _{0,25} Gd _{0,75} CoO ₃	241	94,6	44
GdCoO ₃	279	84,8	55

La Tabla 1 muestra la selectividad frente a emisiones de NOx y N₂O para YCoO₃ y GdCoO₃ con fines de comparación. Estos compuestos no son parte de la invención.

Los inventores observan que el orto-cobaltato mixto de itrio-gadolinio (Y_{1-x}Gd_xCoO₃) exhibe tanto elevada selectividad frente al producto deseado de NOx como niveles bajos de gas de N₂O de potente efecto invernadero. El análisis de difracción de rayos-X de los orto-cobaltatos de itrio-gadolinio nuevos y usados muestra que estas fases no experimentan reducción frente a:



De esta forma, la impurificación de orto-cobaltato de itrio con un gadolinio resistente a la reducción, conduce a elevada selectividad frente a NOx y bajos niveles de N₂O no deseado, en condiciones de oxidación industrialmente relevantes. Los catalizadores se pueden preparar por medio de co-precipitación, complejación, síntesis de combustión, secado por congelación o rutas en estado sólido, o por medio de otros métodos de producción de óxidos metálicos mixtos del estado de la técnica.

En este contexto, debería comprenderse la composición Y_{1-x}Gd_xCoO₃ como componente catalíticamente activo de un catalizador para su uso en un proceso para la oxidación de amoníaco o la oxidación de hidrocarburos.

Ejemplo 2: Se sometieron a ensayo muestras de catalizadores de Y_{1-x}Gd_xCo_{1-y}Mn_yO₃ en cuanto a su rendimiento catalítico frente a la combustión de amoníaco, en un sistema de reactor de ensayo de laboratorio. La Tabla 2 muestra la selectividad frente a las emisiones de NOx y N₂O para Y_{1-x}Gd_xCo_{1-y}Mn_yO₃ donde x = 0,75 e y = 0, 0,1, 0,2 o 0,3.

Tabla 2: Rendimiento de orto-cobaltatos mixtos de itrio-gadolinio Y_{1-x}Gd_xCo_{1-y}Mn_yO₃, agitados a 900 °C, frente a la combustión de amoníaco.

Muestra	Temperatura de Ignición °C	Selectividad frente a NOx %	Emisión de N ₂ O ppm
Y _{0,25} Gd _{0,75} CoO ₃	241	94,6	44
Y _{0,25} Gd _{0,75} Co _{0,9} Mn _{0,1} O ₃	290	80,8	22
Y _{0,25} Gd _{0,75} Co _{0,8} Mn _{0,2} O ₃	265	93,3	23
Y _{0,25} Gd _{0,75} Co _{0,7} Mn _{0,3} O ₃	258	83,2	5

La selectividad frente a NOx es menor para estas muestras que contienen Mn ya que existe cierto deslizamiento de NH₃ en estos ensayos. No obstante, los niveles de N₂O son muy bajos para estos ensayos.

Los catalizadores de acuerdo con la presente invención se pueden usar para catalizar diversas reacciones. Los ejemplos de dichos usos son:

- I. El catalizador se puede usar como catalizador de oxidación,
- II. Como catalizador para la oxidación selectiva de amoníaco
- III. Como catalizador para la oxidación de hidrocarburos
- IV. Como catalizador para la oxidación completa de hidrocarburos hasta CO₂, en aplicaciones de generación de energía de turbina de gas
- V. Como catalizadores para la oxidación completa de hidrocarburos hasta CO₂, a temperaturas por debajo de 600 °C, para la disminución de las emisiones de hidrocarburos procedentes de gases de escape de vehículos.

De este modo, la presente invención también implica métodos de oxidación en los que se usa un catalizador que comprende el componente catalíticamente activo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Componente catalíticamente activo de un catalizador, **caracterizado por que** comprende óxidos de fase individual estables, basados en un sistema mixto de óxido de orto-cobaltato de itrio-gadolinio de fórmula $Y_{1-x}Gd_xCo_{1-y}M_yO_3$, donde $1 > x > 0$, $0 \leq y < 1$, y M es un metal seleccionado entre el grupo que consiste en manganeso, hierro, cromo, vanadio y titanio, aluminio, un metal de transición o un metal alcalinotérreo.
- 10 2. Componente de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las fases de óxido tienen la fórmula general $Y_{1-x}Gd_xCoO_3$ donde $1 > x > 0$.
3. Componente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las fases de óxido tienen la fórmula general $Y_{0,75}Gd_{0,25}CoO_3$, $Y_{0,5}Gd_{0,5}CoO_3$ o $Y_{0,25}Gd_{0,75}CoO_3$.
- 15 4. Componente de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las fases de óxido tienen la fórmula general $Y_{1-x}Gd_xCo_{1-y}Mn_yO_3$, donde $1 > x > 0$, $0 < y < 1$.
5. Componente de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** las fases de óxido tienen la fórmula general $Y_{0,25}Gd_{0,75}Co_{0,9}Mn_{0,1}O_3$, $Y_{0,25}Gd_{0,75}Co_{0,8}Mn_{0,2}O_3$, $Y_{0,25}Gd_{0,75}Co_{0,7}Mn_{0,3}O_3$.
- 20 6. Catalizador especialmente para la oxidación de amoníaco o hidrocarburos, con una fase de soporte refractaria y un óxido de fase individual catalíticamente activo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** la fase de soporte refractario incluye dióxido de cerio, dióxido de circonio, alúmina, óxido de itrio u óxido de gadolinio, o un óxido mixto de estos óxidos refractarios, o carburo de silicio, o fases de tipo fosfato de circonio y sodio.
- 25 8. Un método que implica una reacción de oxidación, **caracterizado por que** la reacción de oxidación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende un componente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 30 9. Un método para la oxidación de amoníaco en el proceso de Ostwald, **caracterizado por que** una mezcla de gases que comprende amoníaco y oxígeno se convierte en presencia de un catalizador que comprende un componente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 35 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** el catalizador tiene una selectividad frente a NOx (NO + NO₂) que supera un 90 %, y una selectividad frente a N₂O < 0,05 %.
- 40 11. Un método para la oxidación completa de un hidrocarburo hasta CO₂, **caracterizado por que** la oxidación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que comprende un componente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado por que** la oxidación se lleva a cabo a temperaturas por debajo de 600 °C.