



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

05-118325

54. TÍTULO

Proceso de Oxidacion de Amoniac

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

C01B 21/00

71. SOLICITANTE

Johnson Matthey PLC

DOMICILIO

Londres, Gran Bretaña

74. APODERADO

Dilia Maria Rodriguez O' Aleman

22. BOGOTÁ, D. C.,

NOVIEMBRE 11/05.

FORMULARIO ÚNICO

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2) S LICITANTE (71)	Nombre: JOHNSON MATTHEY PLC Dirección: 2-4 Cockspur Street, Trafalgar Square, London SW 1 Y 5BQ, Gran Bretaña Nacionalidad o domicilio: Londres, Gran Bretaña Lugar de constitución: Gran Bretaña		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO <u>Cual</u>
	Teléfono: Fax: E. Mail:		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
	4) INVENTOR (ES) (72) Nombre: 1. Sean Alexander Axon; 2. Duncan Roy Coupland; 3. James Richard Foy; 4. John Ridland; 5. Ian Carmichael Wishart Dirección: 1. 8 Ettersgill Close Eaglescliffe, Cleveland TS16 0GJ United Kingdom; 2. 68 Warren Wood Drive High Wycombe HP11 1 EA United Kingdom; 3. 23 Rainham Close Ingleby Barwick Stockton on Tees Cleveland TS17 0XR United Kingdom; 4. 12 Oatlands Way Durham County Durham DH1 5GL United Kingdom; 5. Bagpuize House Baker Street, Aston Tirrold Oxon OX11 9DD United Kingdom Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriores, Británicos		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/GB2004/001785 Fecha: Abril 27, 2004 Publicación Internacional No. WO 2004/096703 A2 Fecha: Nov. 11, 1004			
6) Título (54) PROCESO DE OXIDACIÓN DE AMONIACO			
7) Clasificación Internacional: C01B 21/00			
8) PRIORIDAD		33) País de Origen	(32) Fecha
SI ☒ NO ☐		Inglaterra	Abril 29, 2003
			(31) Número de Solicitud 0309747.4
9) Comprobante de pag N°. 05-82,137 Fecha: Octubre 26, 2005			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 05118375 00000000

Folios: 96

Fecha (HH): 2005-11-22 16:10:17

Trámite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 82,137
FECHA : OCTUBRE 26 DE 2005

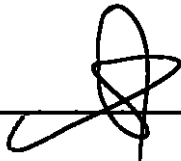
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	40241673	25/10/2005	3,910,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SOM: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

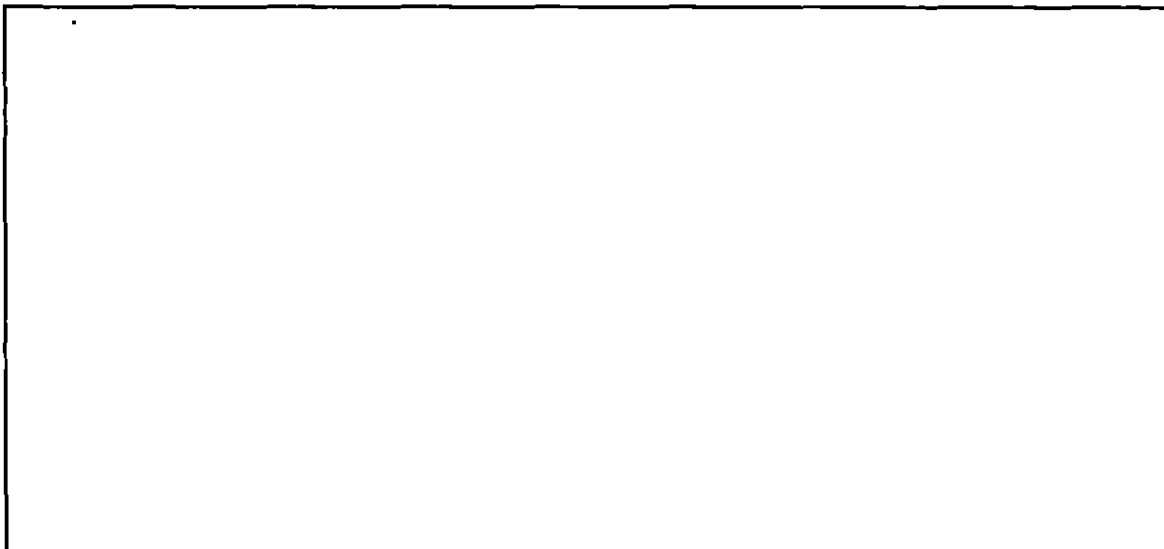
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

10)

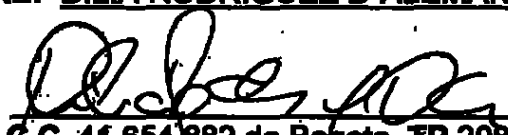
ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☐ Poderes, si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicación, Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades Indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros:
 1. WO 2004/096703 A3
 2. Notificación de la transmisión de la publicación
 3. Corrección del solicitante
 4. Países designados
 5. Opinión escrita
 6. Notificación del recibo de la copia de la búsqueda
 7. Notificación de la transmisión del reporte de búsqueda

11) FIGURA CARACTERÍSTICA:



12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMANFIRMA: 

G.C. 41.654.882 de Bogotá TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina

From the INTERNATIONAL BUREAU

704 4 7

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
TRANSMITTAL OF COPY OF INTERNATIONAL
APPLICATION AS PUBLISHED OR REPUBLISHED

To:

GIBSON, Sara, Hilary, Margaret
Intellectual Property Department
Johnson Matthey Catalysts
P.O. Box 1 Belasis Avenue
Billingham
Cleveland TS23 1LB
ROYAUME-UNI

16 NOV 2004

Date of mailing (day/month/year)

11 November 2004 (11.11.2004)

Applicant's or agent's file reference

SYN 60013/WO

IMPORTANT NOTICE

International application No.

PCT/GB2004/001785

International filing date (day/month/year)

27 April 2004 (27.04.2004)

Priority date (day/month/year)

29 April 2003 (29.04.2003)

Applicant

JOHNSON MATTEY PLC et al

The International Bureau transmits herewith the following documents:

copy of the international application as published by the International Bureau on 11 November 2004 (11.11.2004) under
No. WO 2004/096703copy of international application as republished by the International Bureau on under
No. WOFor an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15), (48)
or (88) (as the case may be) on the front page of the attached document.The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Nora Lindner

Facsimile No.+41 22 740 14 35

Facsimile No.+41 22 338 89 65

Form PCT/IB/311 (January 2004)

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
11 November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/096703 A2

- (51) International Patent Classification⁷: C01B 21/00 (74) Agents: GIBSON, Sara, Hillary, Margaret et al.; Intellectual Property Department, Johnson Matthey Catalysts, P.O. Box 1 Belasis Avenue, Billingham, Cleveland TS23 1LB (GB).
- (21) International Application Number: PCT/GB2004/001785
- (22) International Filing Date: 27 April 2004 (27.04.2004)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 0309747.4 29 April 2003 (29.04.2003) GB
- (71) Applicant (for all designated States except US): JOHN-SON MATTHEY PLC [GB/GB]; 2-4 Cockspur Street, Trafalgar Square, London SW1Y 5BQ (GB).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): AXON, Sean, Alexander [GB/GB]; 8 Bittersgill Close, Eaglescliffe, Cleveland TS16 0GJ (GB). COUPLAND, Duncan, Roy [GB/GB]; 68 Warren Wood Drive, High Wycombe, Buckinghamshire HP11 1EA (GB). FOY, James, Richard [GB/GB]; 23 Rainham Close, Ingleby Barwick, Stockton on Tees, Cleveland TS17 0XR (GB). RIDLAND, John [GB/GB]; 12 Outlands Way, Durham, County Durham DH1 5GL (GB). WISHART, Ian, Carmichael [GB/GB]; Bagpuize House, Baker Street, Aston Tirrold, Oxfordshire OX11 9DD (GB).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, **BR**, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, **CO**, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: AMMONIA OXIDATION PROCESS

(57) Abstract: A process for the oxidation of ammonia, including the Andrussov process is described, wherein a mixture comprising air and ammonia is contacted with a precious metal ammonia oxidation catalyst and the resultant gas mixture contacted with a catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide, characterised in that prior to contacting the gas mixture with the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide, the gas mixture is contacted with a guard material. The guard material protects the nitrous oxide decomposition catalyst from deposition of precious metal and/or catalyst poisoning. In a preferred embodiment the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide also functions as an ammonia oxidation catalyst.

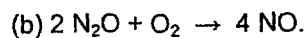
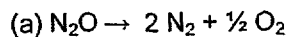
WO 2004/096703 A2

Ammonia oxidation process

This invention relates to an ammonia oxidation process and in particular an ammonia oxidation process employing a precious metal catalyst.

- 5 Ammonia oxidation is widely employed in the manufacture of nitric acid (the Ostwald process) and hydrogen cyanide (the Andrussov process). In the manufacture of nitric acid, ammonia is oxidised with air to nitric oxide, while in the manufacture of hydrogen cyanide a mixture of ammonia and methane (often as natural gas) is oxidised with air. Both are typically performed by contacting the gasses with a precious metal catalyst often in the form of a gauze prepared from platinum or a platinum-alloy. In both processes, the gas mixture is passed at an elevated temperature (e.g. 800 to 1000°C) over a catalyst to effect the oxidation.

- However the oxidation of ammonia using platinum or platinum-alloy catalysts gives rise to nitrous oxide (N₂O) and nitrogen, as well as nitric oxide. The formation of nitrogen and in particular nitrous oxide represents undesirable side reactions. Whereas discharge of any nitrogen produced into the atmosphere is acceptable, discharge of nitrous oxide is becoming environmentally unacceptable due to its potency as a so-called 'greenhouse gas'. Thus it is increasingly necessary to reduce the nitrous oxide present in the exhaust gas produced after absorption of the nitric oxide in an aqueous medium to give nitric acid, before discharge to the atmosphere. This may be achieved by contacting the exhaust gas with a nitrous oxide decomposition catalyst. However such exhaust gas treatment requires costly ancillary equipment. Preferably, a catalyst combination is provided in the reactor at the ammonia oxidation stage to decompose the nitrous oxide by conversion of the nitrous oxide to either (a) nitrogen by catalytic reduction or (b) nitric oxide by catalytic oxidation according to the following equations;



- 30 It has been proposed in WO 99/07638 to oxidise ammonia by combusting ammonia with air in the presence of a platinum gauze catalyst and passing the resultant gasses over a bed of nitrous oxide decomposition catalyst comprising a ceramic doped with specific metals or metal oxides in an ammonia oxidation reactor. Similarly, WO 00/13789 describes a process whereby a metal oxide selected from those of La, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu was used as a nitrous oxide decomposition catalyst immediately after a platinum gauze in an ammonia oxidation reactor. WO 99/64352 describes a process wherein a mixture of ammonia and air at an elevated temperature is fed to a catalyst comprising one or more gauzes of at least one precious metal in elemental filamentary form, and the resultant gas mixture passed through a bed of a particulate oxidic cobalt-containing catalyst. In the examples it appears that while the bulk of

the ammonia oxidation was effected by the precious metal (platinum) gauze, the cobalt-containing catalyst also functioned as an ammonia oxidation catalyst to provide, in combination with the precious metal catalyst a lower overall nitrous oxide level than that obtained by the use of precious metal gauze alone.

5

However, the operation of these processes has not been examined over extended periods of time and therefore the long-term stability of the nitrous oxide decomposition catalysts has not been established. The long term stability of the nitrous oxide decomposition catalyst is important because unlike exhaust gas treatments it will be necessary, when the nitrous oxide decomposition catalyst is located in the ammonia oxidation reactor, to shut down the whole ammonia oxidation process in order to replenish the nitrous oxide decomposition catalyst. Certain metal oxide catalysts effective for nitrous oxide decomposition e.g. the mixed metal oxides described in WO 99/64352, appear to be more sensitive to poisoning by sulphur compounds present in the gasses, e.g. the air, fed to the ammonia oxidation process than the platinum or platinum-alloy catalysts. As a result of the poisoning, the metal oxide catalysts can lose their effectiveness and therefore require replacement. Consequently, there is a need to provide combined ammonia oxidation / nitrous oxide decomposition catalyst systems which are resistant to poisoning. Preferably the lifetime of the nitrous oxide decomposition catalyst should be at least the same as the platinum or platinum-alloy ammonia oxidation catalyst.

Replacement of platinum or platinum-alloy catalysts is necessary because the platinum or platinum-alloy is slowly vaporised by the reacting gasses. The vaporised metal then deposits downstream in the process. Accordingly in a combined catalyst system wherein the nitrous oxide decomposition catalyst is downstream of the platinum or platinum alloy catalyst, the nitrous oxide decomposition catalyst will slowly be coated in a layer of platinum and alloy metals. This coating is undesirable as it may reduce the effectiveness of the nitrous oxide decomposition catalyst and represents a problem in precious metal recovery.

We propose that the effectiveness of the nitrous oxide decomposition catalyst in a combined catalyst system used in an ammonia oxidation process may be maintained over extended periods by providing a guard material with the precious metal catalyst and the nitrous oxide decomposition catalyst.

Accordingly the invention provides a process for the oxidation of ammonia, including the Andrussov process, wherein a mixture comprising air and ammonia is contacted with a precious metal ammonia oxidation catalyst and the resultant gas mixture contacted with a catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide characterised in that prior to contacting the gas mixture with the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide, the gas mixture is contacted with a guard material.

We also provide a catalyst assembly suitable for ammonia oxidation, including the Andrussov process, comprising a precious metal ammonia oxidation catalyst, a guard material and a nitrous oxide decomposition catalyst and the use of such catalyst assemblies in an extended campaign length ammonia oxidation process, whereby aggregate nitrous oxide production is reduced.

By the term "air" we include air and other oxygen-containing gas mixtures, including oxygen-enriched air having oxygen concentrations above 21% by volume.

- 10 The precious metal ammonia oxidation catalysts may be in the form of gauzes or may be supported on a suitable inert refractory or metal support. The support may take the form of a bead, foam, honeycomb, or fibre. Preferably, the precious metal catalyst comprises one or more gauzes of at least one precious metal in elemental filamentary form.
- 15 Precious metal gauzes may be formed by weaving or knitting or otherwise forming precious metal filaments into a gauze-like structure. Such catalyst gauzes are well established and may consist of platinum or platinum alloy filaments of thickness from 0.02 to 0.15 mm woven to provide rectangular interstices, knitted to provide a regular looped structure or simply agglomerated to provide a non-woven irregular structure. Herein the term 'filament' is meant
- 20 to include wires that have a substantially circular cross-section and also wires that are flattened or otherwise shaped and thereby have a non-circular cross section. Woven gauzes are well established and typically comprise 0.076 mm diameter wire, woven to provide 1024 apertures per square centimetre and prepared to a specific weight per unit area dependant upon the wire composition. Knitted gauzes offer a number of advantages in terms of catalyst physical
- 25 properties, catalyst activity and lifetime. Knitted gauzes comprise a regular looped structure and may be formed using wire with diameters in the same range as woven materials, in a variety of shapes and thicknesses using variety of stitches such as tricot, jacquard, satin stitch (smooth sunk loops) and raschel. EP-B-0364153, page 3, line 5 to line 56 describes knitted gauzes of particular use in the present invention. Non-woven gauzes are described for
- 30 example in GB 2064975 and GB 2096484.

The precious metal ammonia oxidation catalyst is preferably platinum (Pt) or a platinum alloy, such as an alloy of platinum with rhodium (Rh) and/or palladium (Pd) containing $\geq 85\%$ preferably $\geq 90\%$ Pt by weight. Alloys used in ammonia oxidation in the production of nitric acid

35 or hydrogen cyanide include 10% Rh 90% Pt, 8% Rh 92% Pt, 5% Pd 5% Rh 90% Pt and 5% Rh 95% Pt. Alloys containing upto about 5% of iridium (Ir) may also be used in the present invention. The precious metal catalyst may desirably be formulated to reduce nitrous oxide by-product formation, and may thus have an increased rhodium (Rh) content, or may contain other components such as cobalt (Co).

Generally, where gauzes are employed, they are circular but other shapes e.g. hexagonal, oblong or square may also be used. In a conventional nitric acid plant, the number of gauzes employed depends on the pressure at which the process is operated. For example in a plant operating at low pressure, e.g. up to about 5 bar abs., typically <10, often 3 to 6 gauzes may be employed, while at higher pressures, e.g. up to 20 bar abs., a greater number of gauzes, typically >20, often 35-45, may be employed. The gauzes may be incorporated individually into the reactor or may be pre-formed into a pad comprising a number of gauzes that may be hammer welded at their periphery. The pad may comprise a combination of woven and knitted or possibly non-woven gauzes whose elemental composition may be the same or different. If adjacent woven gauzes are present, to facilitate replacement, they are preferably arranged so that their warps or wefts are at an angle of 45° to each other. Angular displacement, suitably at 90°, may also be used between adjacent woven gauzes to reduce opportunities for gas channelling.

15 The guard material used in the present invention functions by guarding the nitrous oxide decomposition catalyst and ensuring the overall activity and in particular selectivity of the precious metal and nitrous oxide decomposition catalyst combination is substantially maintained for at least the lifetime of the precious metal catalyst. For example, deposition of precious metal onto the nitrous oxide decomposition catalyst may not have a significant effect of the overall conversion of ammonia to nitrogen oxides (activity) but may ultimately cause an increase in the amount of nitrous oxide in the exhaust gasses towards that generated by the precious metal catalyst alone. Guarding against such deposition is an object of the present invention. Secondly, the guard material may also reduce or prevent the passage of catalyst poisons to the nitrous oxide decomposition catalyst. By trapping catalyst poisons, the guard material should allow the activity as well as selectivity of the catalyst combination to be substantially maintained.

Hence guard materials may comprise catchment gauzes and/or beds comprising catchment materials that reduce or prevent the deposition of precious metal on the nitrous oxide decomposition catalyst. Preferably the guard material comprises one or more catchment gauzes. Catchment gauzes based on palladium are used in ammonia oxidation plants to act as so-called "getters" or collectors of 'vaporised' platinum lost by chemical action, evaporation or mechanical losses from the precious metal catalyst. Such catchment gauzes may be in the form of woven or knitted gauzes or agglomerated non-woven gauzes akin to those described above for the precious metal catalysts. Any palladium present in a gauze will be able to catch vapourised platinum passing over it, hence the palladium content of the catchment gauze may be from 10 to ≥ 95% wt, preferably >40%, more preferably >70%. One or more palladium based catchment gauzes may be used. The catchment gauzes may be provided underneath the precious metal catalyst gauzes individually or form a lower or final gauze as part of a

precious metal catalyst pad. The catchment gauzes may be knitted, e.g. according to the aforesaid EP-B-0364153 and may form a layer or layers in a precious metal catalyst knitted structure, e.g. a layer in a knitted pad. Alternatively the palladium-based guard material is woven or knitted into a precious metal ammonia oxidation catalyst gauze by using it as a filament in the weaving or knitting process. Palladium-based guard materials suitable for weaving or knitting into gauze structures are palladium or palladium alloys with nickel (Ni), cobalt (Co) or gold (Au). For example a catchment gauze may be fabricated from a 95:5% wt Pd:Ni alloy. In addition the palladium-based guard material may desirably be formulated to reduce nitrous oxide by-product formation, and may thus preferably contain a small amount, e.g. <5% rhodium (Rh). In particular, palladium gauzes containing amounts of platinum and rhodium may be used. Such gauzes may comprise 8-25% wt, preferably 10-20% wt platinum. Examples of suitable catchment gauze materials include >92% wt palladium, 2-4% wt rhodium and the remainder platinum, or alternatively 82-83% wt palladium, 2.5-3.5% wt rhodium and the remainder platinum.

Ceramic fibres comprising an inert refractory material, such as alumina, zirconia or the like, may also be woven or knitted into catchment gauzes in addition to the palladium-based guard materials.

Catchment beds may be used, alone or in combination with a catchment gauze. Catchment beds may comprise shaped units of inert refractory materials, for example, in the form of pellets, spheres, rings, cylinders, multi-holed pellets and the like. Alternatively the inert refractory material may take the form of a honeycomb or foam. Suitable inert refractory materials are alumina, mullite, cordierite, yttria-stabilised zirconia or magnesia.

Alternatively or additionally the guard material may comprise a poison trap, i.e. the guard material traps catalyst poisons by absorption of, and/or reaction with, the catalyst poison. The catalyst poison may be any that deactivates the nitrous oxide decomposition catalyst. Such poison trap guard materials may of course also function to catch precious metals. Typical catalyst poisons include metals, such as iron, antimony, lead and arsenic, compounds of sulphur and phosphorus and halides. In particular sulphur compounds present in the gasses, particularly the air, fed to the ammonia oxidation process are poisons for many metal oxide nitrous oxide decomposition catalysts, for example Co-based catalysts. It is understood that the sulphur compounds react with metal oxide catalysts by forming sulphates. We have recognised that the ability of the guard material to form a stable sulphate is important in achieving satisfactory protection of the nitrous oxide decomposition catalyst. It is an object of the present invention to provide a poison trap that is effective for sulphur compounds by using in any combination of precious metal catalyst and nitrous oxide decomposition catalyst, a guard material that is capable of forming a stable sulphate, as stable or preferably more stable than

any of the components of the nitrous oxide decomposition catalyst under the reaction conditions in the ammonia oxidation reactor. Particularly suitable guard materials are oxides and mixed oxides of at least one of lanthanum (La), gadolinium (Gd), cerium (Ce), yttrium (Y) and ytterbium (Yb). A particularly preferred poison trap guard material is lanthana (La_2O_3).

5

The poison trap guard material may be provided as a bed of shaped units, for example, pellets, spheres, rings, cylinders, multi-holed extrudates and the like that have maximum and minimum dimensions in the range 1.5 to 20 mm, particularly 3 to 10 mm. The aspect ratio of the shaped units, i.e. the ratio of the maximum to minimum dimensions, is preferably less than 2. The use of a shaped unit poison trap guard material disposed in a bed provides a potentially a useful high surface area for absorption and/or reaction with catalyst poisons. To overcome potential difficulties arising from the resistance to flow created by the shaped units and the consequential pressure drop, they may be disposed in beds that provide a short path for the gas stream. Such beds preferably have thicknesses of 10 to 100 mm, more preferably 10 to 50 mm.

15

The shaped units may be prepared from or incorporate particles of the poison trap guard material. Preferably such particles have an average (by weight) particle size below 100 μm . Particularly the poison trap guard material particles have an average (by weight) particle size below 50 μm and preferably substantially all the particles have a size below 120 μm .

20 The shaped units may be made by various techniques known to those skilled in the art, such as a "dry" technique wherein a powder composition is compacted to the desired shape, in e.g. a pelleting machine, or a "wet" method wherein a powder composition is mixed with a suitable liquid to form a paste which is then extruded to the desired cross section and the extrudate is cut or broken into units of the requisite length. A granulation method may alternatively be employed wherein a powder composition is mixed with a small amount of liquid, often water, insufficient to give a paste, and the resulting damp mixture granulated or pelletised by means of a pellet mill.

25

Alternatively, the poison trap guard material may take the form of a honeycomb or foam. The use of a poison trap guard material in the form of a honeycomb or foam may be advantageous compared to a bed of shaped units where such beds cause an undesirable resistance to flow of the gas stream.

30

The poison trap guard material may also be provided as a coating applied to a suitable inert fibrous, monolithic or particulate support. Suitable supports include ceramic fibres, ceramic or metal honeycombs or foams, and particulate oxides of aluminium (Al), alkaline earth metals e.g. magnesium (Mg) or calcium (Ca), titanium (Ti) and zirconium (Zr). The particulate supports are preferably formed into shaped units as described above.

35

The support may be coated or impregnated with a solution for example an aqueous solution of a suitable metal compound and dried. Alternatively, the support may be coated or impregnated with an aqueous solution of a precursor to the poison trap guard material, e.g. a metal salt such as a nitrate or an acetate, and then transformed, if necessary, to the poison trap guard material by appropriate treatment, for example treatment with a solution of an alkali metal hydroxide or carbonate and/or heating. Alternatively, where the desired poison trap guard material is insoluble in water, the support may be impregnated with a slurry of the poison trap guard material. Alternatively, a supported poison trap guard material may be provided by precipitating the poison trap guard material in the presence of support particles or by co-precipitating poison trap guard material and support, or support precursor, compounds followed by heating as necessary and forming the precipitated compounds into shaped units before or after such a heating step. Preferably the coating comprises between 0.5 and 50%, more preferably between 1 and 25% by weight of the supported poison trap guard material.

Where the poison trap guard material is supported on ceramic fibres, such fibres may be knitted or woven into a gauze and accordingly may form part of a precious metal catalyst pad, which may also incorporate a palladium-based catchment gauze as described above.

Alternatively, the poison trap guard material may be provided as a coating e.g. a 'wash-coat', on the precious metal catalyst. Coatings may be applied to the precious metal gauze or supported precious metal catalyst by precipitation of the poison trap guard material, or a precursor to it, from a suitable solvent, or by treating the precious metal catalyst with a slurry of the poison trap guard material, or a precursor to it. Where a precursor is employed a transformation step, e.g. a heating step, will be required to generate the poison trap guard material. This transformation step may be performed before or after the precious metal catalyst is installed into an ammonia oxidation reactor.

In an alternative embodiment, the poison trap guard material may be provided as a coating on a honeycomb, foam, fibrous or particulate nitrous oxide decomposition catalyst using the methods described above.

The nitrous oxide decomposition catalyst may be a supported metal, a pure or mixed metal oxide or a zeolitic system (for example those described on pages 30-32 of Kapteijn et al, *Applied Catalysis B: Environmental*, 9 (1996) pages 25-64 and the references provided therein).

Supported metal catalysts that may be used in the present invention include one or more of rhodium, ruthenium, palladium, chromium, cobalt, nickel, iron and copper on particles or shaped units of oxides of alkaline earth metals e.g. magnesium (Mg) or calcium (Ca), alumina,

silica, titania or zirconia. Particulate supports are preferably formed into shaped units as described above. Other suitable supports include ceramic fibres, ceramic or metal honeycombs or foams. In one embodiment the metals may be supported within a zeolite framework. For example zeolite systems, typically zeolite Y or ZSM-5 impregnated with transition metals selected from Fe, Co, Cu, Ni, Mn, Rh, Ru, Pd or Pt may be effective nitrous oxide decomposition catalysts. The metal loading in the supported metal nitrous oxide decomposition catalysts will depend upon the activity of the metal and the nature of the support used. The loading may be 1% by weight or less but may be greater than 20% by weight. The supported metal catalyst may form oxide phases on the support under the reaction conditions.

Suitable pure oxide nitrous oxide decomposition catalysts include oxides of rhodium (Rh), iridium (Ir), cobalt (Co), iron (Fe), nickel (Ni), copper Cu(II), lanthanum (La), calcium (Ca), strontium (Sr), vanadium V(III), hafnium (Hf), manganese Mn(III), cerium (Ce), thorium (Th), tin (Sn), chromium (Cr), magnesium (Mg), zinc (Zn) and cadmium (Cd), preferably Rh, Ir, Co, Fe and Ni. The pure oxide nitrous oxide decomposition catalyst may be provided as particles or shaped units or a honeycomb or foam as described above.

Alternatively the pure metal oxide may be supported. Supported pure metal oxides that may be used in the present invention include any of the above pure oxides, particularly oxides of Fe, Cr(III), Mn(III), Rh, Cu and Co supported on oxides of alkaline earth metals e.g. magnesium or calcium, alumina, silica titania, zirconia or ceria. The pure metal oxide may be supported on particles or shaped units. Alternative suitable supports include ceramic fibres, ceramic or metal honeycombs or foams. Particulate supports are preferably formed into shaped units as described above and preferably the supported oxide comprises between 0.5 and 50% by weight of the pure metal oxide catalyst.

Alternatively, the pure metal oxides may be provided as a coating e.g. a 'wash-coat', on the precious metal catalyst using the methods described above for a poison trap guard material.

Mixed metal oxides herein includes doped-oxides or solid solutions, spinels, pyrochlores and perovskites. Other useful mixed oxide catalysts that may be used in the process of the present invention include transition metal-modified hydrotalcite structures containing Co, Ni, Cu, La, Mg, Pd, Rh and Ru and solid solutions comprising Co(II) oxide and Mn(III) oxide in magnesia or alumina. However preferred mixed oxide nitrous oxide decomposition catalysts are spinels and perovskites.

Spinel catalysts that may be used in the present invention may be of formula $M^1M^2O_4$ wherein M^1 is selected from Co, Cu, Ni, Mg, Zn and Ca, M^2 is selected from Al, Cr, or Co (and thus also

includes Co_3O_4 , $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ (where $x = 0-1$), $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ (where $x' = 0-1$), $\text{Co}_{3-x'}\text{Fe}_x\text{O}_4$ or $\text{Co}_{3-x''}\text{Al}_x\text{O}_4$ (where $x'' = 0-2$). A suitable non-Co containing spinel catalyst is CuAl_2O_4 .

Perovskite nitrous oxide decomposition catalysts may be represented by the general formula ABO_3 wherein A may be selected from La, Nd, Sm and Pr, B may be selected from Co, Ni, Cr, Mn, Cu, Fe and Y. Partial substitution of the A-site (e.g. up to 20mol%) may be performed with divalent or tetravalent cations e.g. Sr^{2+} or Ce^{4+} to provide further useful nitrous oxide decomposition catalysts. In addition, if desired, partial substitution of one B-site element (e.g. up to 50mol%) with another may be performed to provide further useful nitrous oxide decomposition catalysts. Suitable perovskite catalysts include LaCoO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ (where $x \leq 0.2$) and $\text{LaCu}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ (where $y \leq 0.5$).

The mixed metal oxide nitrous oxide decomposition catalyst may be provided as particles or shaped units or a honeycomb or foam as described above for the pure metal oxides. If supported, the spinel and perovskite mixed metal oxide catalysts may be supported on particles or shaped units as described above for the pure oxide catalysts. Alternatively, the mixed metal oxides may be provided as a coating e.g. a 'wash-coat', on the precious metal catalyst using the methods described above for a poison trap guard material. Where shaped units of the nitrous oxide decomposition catalyst are used they may be provided as a bed of shaped units, for example, pellets, spheres, rings, cylinders, multi-holed extrudates and the like that have maximum and minimum dimensions in the range 1.5 to 20 mm, particularly 3 to 10 mm. The aspect ratio of the shaped units, i.e. the ratio of the maximum to minimum dimensions, is preferably less than 2. The shaped units may be disposed as a thin bed, i.e. a bed whose thickness is less than the diameter of the reactor. Typically the bed thickness of shaped unit nitrous acid decomposition catalyst will be 10-500 mm, preferably 25-250 mm, more preferably 25-100 mm in depth to reduce the pressure drop through the bed.

If desired, shaped units of nitrous oxide decomposition catalyst, whether they comprise supported metal or unsupported or supported pure or mixed metal oxides, may be combined as a layer, or mixed intimately in a bed with particles or shaped units of the guard material, e.g. a poison trap guard material. Where a combined bed is employed, it is preferable that the particles or shaped units of nitrous oxide decomposition catalyst are beneath a layer of guard material.

Preferred nitrous oxide decomposition catalysts are supported Rh catalysts and supported or unsupported pure and mixed metal oxides of one or more of Co, Mn, Fe, Cu, Cr and Ni, preferably Co in a spinel or perovskite structure.

- In a preferred embodiment, the nitrous oxide decomposition catalyst is also an effective ammonia oxidation catalyst. Accordingly, we have realised that in order to accommodate the guard material within the catalyst assembly, use of a catalyst that acts both as an ammonia oxidation catalyst and as a nitrous oxide decomposition catalyst offers practical advantages in catalyst assembly design and construction. . We have realised that a bed of guard material may be incorporated successfully by altering the quantities of both the precious metal catalyst and the nitrous oxide decomposition catalyst where the latter also functions as an effective ammonia oxidation catalyst.
- 5
- 10 Hence a particularly preferred nitrous oxide decomposition catalyst is a particulate composition containing oxides of cobalt and other metals, particularly rare earths, for example as described in EP-B-0946290. These cobalt-containing catalysts have the further advantage in that they are highly active ammonia oxidation catalysts in their own right. The preferred catalyst comprises oxides of (a) at least one element Vv selected from cerium and praseodymium and
- 15 at least one element Vn selected from non-variable valency rare earths and yttrium, and (b) cobalt, said cobalt and elements Vv and Vn being in such proportions that the (element Vv plus element Vn) to cobalt atomic ratio is in the range 0.8 to 1.2, at least some of said oxides being present as a mixed oxide phase with less than 30% of the cobalt (by atoms) being present as free cobalt oxides. Preferably less than 25% (by atoms) of the cobalt is present as free cobalt
- 20 oxides, and in particular it is preferred that less than 15% (by atoms) of the cobalt is present as the cobalt monoxide, CoO. The proportion of the various phases may be determined by X-ray diffraction (XRD) or by thermogravimetric analysis (TGA) making use, in the latter case, of the weight loss associated with the characteristic thermal decomposition of Co_3O_4 which occurs at approximately 930°C in air. Preferably less than 10%, particularly less than 5%, by weight of the composition is free cobalto-cobaltic oxide and less than 2% by weight is free cobalt
- 25 monoxide.

- Thus there may be a Perovskite phase, e.g. VnCoO_3 or VvCoO_3 , mixed with other phases such as Vv_2O_3 , Vn_2O_3 , $(\text{Vv}_x\text{Vn}_{1-x})_2\text{O}_3$ or $\text{VvxVn}_{1-x}\text{O}_2$. A particularly preferred catalyst is a
- 30 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ material. Such catalysts may be prepared according to examples 2 and 3 of EP-B-0946290 herein incorporated by reference.

- In the oxidation of ammonia to nitric oxide for the manufacture of nitric acid, the oxidation process may be operated at temperatures of 750-1000°C, particularly 850-950°C, pressures of
- 35 1 (low pressure) to 15 (high pressure) bar abs., with ammonia in air concentrations of 7-13%, often about 10%, by volume. In the oxidation of ammonia with air in the presence of methane for the manufacture of hydrogen cyanide, the Andrussov Process, the operating conditions are similar.

Under operating conditions described heretofore it has been usual practice to fully oxidise the ammonia passing through precious metal catalyst gauzes and then if desired pass the resultant nitrogen oxides over a bed of nitrous oxide decomposition catalyst. Apart from the reduction in process efficiency, to operate otherwise could expose the operator to the highly undesirable risk of passing ammonia (i.e. "ammonia slip") to the nitric oxide absorber where explosive ammonium nitrate may form. By incorporating a nitrous oxide decomposition catalyst that is also an effective ammonia oxidation catalyst into the catalyst assembly, it is possible to permit a controlled portion of the ammonia fed to the precious metal catalyst to pass through it. This may enable a reduction in the amount of precious metal catalyst required or possibly enable a higher ammonia flowrate to be used. In addition, conventional precious metal gauze catalysts, as have been referred to earlier, lose platinum in use, and eventually this is sufficient to cause a loss of conversion and an increased risk of ammonia slip. The present invention, under preferred conditions, may allow increased catalyst life or "campaign length" before shutdown to replace precious metal catalyst, because the preferred nitrous oxide decomposition catalyst is effective to catalyse the oxidation of ammonia. Such increased campaign lengths are of great significance to plant operators and are highly desirable.

The process of the present invention may provide aggregate N_2O levels below 1600 ppm, preferably below 600 ppm and more preferably below 500 ppm. Furthermore using the catalyst assemblies of the present invention the campaign length of ammonia oxidation processes may be increased, e.g. by $\geq 10\%$, preferably $\geq 20\%$.

In circumstances where the process is operated such that less than 100% of the ammonia is oxidised by the precious metal catalyst it is possible to consider the relative activity of the precious metal catalyst and the nitrous oxide decomposition catalyst for the oxidation of ammonia. WO 99/64352 suggests that 75% or more of the ammonia oxidation reaction may be performed by the precious metal catalyst in combination with the particulate composition containing oxides of cobalt and other metals as described in EP-B-0946290. In the present invention this figure may be varied by using alternative catalyst combinations to accommodate for the guard material. Hence in a process wherein a precious metal ammonia oxidation catalyst is combined with a nitrous oxide decomposition catalyst that functions also as an ammonia oxidation catalyst, the relative activity of the catalysts with respect to the molar percentage of ammonia oxidised will be in the range 99:1 to 1:99, preferably 75:25 to 25:75 (precious metal catalyst: nitrous oxide decomposition catalyst). In particular, where the nitrous oxide decomposition catalyst is a bed of particulate lanthanum-cerium cobaltate catalyst as described in EP-B-0946290, we have found that it is possible to replace $>20\%$, preferably $>30\%$ and most preferably $>40\%$ by weight of platinum alloy gauzes used before inclusion of the cobaltate catalyst in the catalyst system without loss in NO efficiency whilst reducing nitrous oxide levels to below 50% of that obtained before inclusion.

In the process of the present invention a mixture comprising ammonia and air are fed at an elevated temperature to a catalyst assembly wherein the gasses first contact a precious metal ammonia oxidation catalyst which may be provided as one or more gauzes or may be supported on a suitable metal or inert refractory support. The resultant gasses then contact a guard material which may be in the form of a coating on the precious metal catalyst, fibres which may be incorporated into a gauze, a honeycomb or foam, or a bed of particles or shaped units that catches precious metal and/or catalyst poisons. The gasses then contact a catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide which may be in the form of a coating on the precious metal catalyst, fibres which may be incorporated into a gauze, a honeycomb or foam, or a bed of particles or shaped units.

Accordingly, in one embodiment the catalyst assembly may comprise one or more gauzes of a precious metal ammonia oxidation catalyst, one or more palladium-based catchment gauzes and a bed comprising shaped units of a poison trap guard material and a nitrous oxide decomposition catalyst. If desired, either palladium-based catchment gauze or the poison trap guard material may be omitted. Preferably a palladium-based catchment gauze is present. Alternatively the catalyst assembly may comprise a knitted pad comprising filaments of a precious metal ammonia oxidation catalyst and filaments of a palladium-based guard material over a honeycomb, foam or bed of shaped units of a nitrous oxide decomposition catalyst. If desired, a poison trap guard material may be provided in the form of a coating on the precious metal oxidation catalyst or as shaped units held in a layer between the precious metal catalyst and the nitrous oxide decomposition catalyst.

In an alternative embodiment, the catalyst assembly may comprise one or more gauzes of a precious metal ammonia oxidation catalyst and a honeycomb, foam or bed of shaped units of a nitrous oxide decomposition catalyst having on it a wash coat of a poison trap guard material.

Furthermore, if desired, one or more additional palladium-based catchment gauzes may be provided after the nitrous oxide decomposition catalyst.

Hence for a low-pressure ammonia oxidation process, the catalyst assembly of the present invention may comprise 1 or 2 precious metal ammonia oxidation catalyst gauzes followed by guard materials, for example one or more gauzes of palladium catchment and optionally a bed of shaped units of a poison trap guard material such as lanthana of thickness between 10 and 50 mm, followed by a bed of shaped units of an oxidic cobalt-containing nitrous oxide decomposition catalyst of thickness between 25 and 100 mm. Likewise in a high-pressure plant, there may be less than 15, e.g. 10 precious metal ammonia oxidation catalyst gauzes followed by the guard materials and the bed of the oxidic cobalt-containing nitrous oxide decomposition catalyst. Thus, for example the catalyst assembly may comprise 10 or fewer

gauzes of a platinum or platinum-alloy ammonia oxidation catalyst, one or more gauzes of palladium catchment, optionally a bed of shaped units of a lanthana, and a bed of shaped units of a mixed metal rare-earth cobalt perovskite catalyst. In a further embodiment the catalyst assembly has a platinum or platinum alloy gauze supported on the oxidic cobalt-containing bed in the form of a thin layer disposed between two metal gauzes which comprise palladium-based catchment gauzes.

In a preferred embodiment, the catalyst assembly comprises 10 or fewer platinum or platinum alloy ammonia oxidation catalyst gauzes followed by one or more gauzes of palladium catchment comprising <5% wt Rh, followed by a bed of shaped units of mixed metal rare-earth cobalt perovskite catalyst, preferably as described in EP-B-0946290, of thickness between 25 and 100 mm.

The invention is further illustrated by the following examples.

15

Example 1 – Comparative Example

Ammonia was oxidised with normal un-enriched air in a tubular laboratory reactor of 40-mm internal diameter. The reaction conditions were as follows;

Pressure	4.5 ± 0.1 bara,
Flowrate	7.7 ± 0.1 m ³ /hr of an air-ammonia mixture
Composition	$10.4 \pm 0.5\%$ NH ₃ ,
Preheat Temp.	$201 \pm 1^\circ\text{C}$
Exit Temp.	$830 \pm 30^\circ\text{C}$

The catalyst combination comprised three 1 mm plies (2.026 g) of platinum-rhodium gauze (Prolok 95:5 available from Johnson Matthey PLC) above 25 mm (83.0 g) of a Co-perovskite catalyst in the form of 3 mm pellets, prepared according to EP-B-0946290 having the composition La_{0.8}Ce_{0.2}CoO₃ and <25%(by atoms) of the cobalt present as free cobalt oxides. The process was monitored over a 31-day period for overall oxidation efficiency and the amount of N₂O produced.

On days 11 and 12, additional N₂O (100 ppm) was blended in to the feed gasses. Between days 15 and 26, SO₂ (50 ppb) was blended in to the feed gasses. The results, averaged for each day, are set out in the following table.

35

Day	NOx Efficiency (%)	N ₂ O (ppm)
1	94.1	163
5	92.8	142
10	92.2	142
11	93.6	199
12	92.8	192
15	93.5	190
19	92.9	499
25	94.2	726
26	94.0	787
30	93.1	710
31	93.1	730

Infra-red and UV-vis spectrometry were used to measure [NO], [NO₂], and [N₂O] concentration in the dried product gas. Infra-red spectrometry was used to measure [NH₃] concentration in the gaseous feed. The efficiency of the catalyst was calculated on the basis of the nitrogen balance using the following formula: Efficiency to NOx = $\{[NO] + [NO_2]\} / [NH_3]$ with a correction for molar volume changes in the reaction.

Under the same conditions as days 1 to 10, using only 6 plies of the platinum rhodium gauze, the average amount of nitrous oxide produced was ca. 1600 ppm with a comparable NOx efficiency.

For days 11 and 12, although 100 ppm of N₂O was added, an increase of only ca 50 ppm was observed in the exhaust gasses demonstrating the high capacity for the Co-perovskite catalyst to decompose nitrous oxide. However, when 50ppb of SO₂ was added to the feed the concentration of N₂O leaving the catalyst bed rose from ca. 190ppm to 700-800ppm over a period of 10 days. This is consistent with a model of sulphur poisoning in which active surface area is lost. Thus in spite of the presence of the platinum ammonia oxidation catalyst, the cobalt perovskite N₂O abatement catalyst in the absence of a guard material under these conditions loses its effectiveness if sulphur compounds are present in the feed gas.

Example 2

Using the same equipment and under the same conditions as Example 1, ammonia was oxidised with normal un-enriched air using two different catalyst assemblies.

- a) The first catalyst assembly comprised four plies (3.252 g) of platinum-rhodium gauze of 60 micron wire (Prolok 95:5 available from Johnson Matthey PLC) above a set of catchment gauzes, comprising two (2.839 g) 95% palladium-5% nickel gauzes sandwiched between three stainless steel support gauzes, in turn above 50 mm (133.7 g) of a Co-perovskite catalyst in the form of 3 mm pellets, prepared according to EP-B-0946290 having the composition $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$.
- b) For comparison a second catalyst assembly comprised four plies (3.417 g) of platinum-rhodium gauze of 60 micron wire (Prolok 95:5 available from Johnson Matthey PLC) above 50 mm (134.0 g) of a Co-perovskite catalyst in the form of 3 mm pellets, prepared according to EP-B-0946290 having the composition $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$, in turn above a set of catchment gauzes, comprising two (2.040g) 95% palladium-5% nickel gauzes sandwiched between three stainless steel support gauzes.
- The process was monitored over a 31-day period for overall oxidation efficiency and the amount of N_2O produced. The results, averaged for each day, are set out in the following table.

Day	Example 2a		Example 2b (Comparative)	
	NOx Efficiency (%)	N ₂ O (ppm)	NOx Efficiency (%)	N ₂ O (ppm)
4	89.7	344	91.3	685
6	90.8	206	92.1	584
9	90.5	136	91.5	570
10	89.2	132	89.3	510
13	90.5	139	91.4	514
29	92.1	119	92.1	378
30	93.1	101	91.1	376
31	91.0	78	91.1	320

- The results show extremely low levels of N_2O for the present invention compared with 6 plies of platinum alone and also surprisingly demonstrate the effectiveness of the claimed assembly over one in which the catchment gauze is beneath the cobalt perovskite catalyst.
- Example 3
- Ammonia was oxidised over different catalyst arrangements using a mixture of 10.5% oxygen: 1.0% argon: 88.5% helium in a tubular laboratory reactor of 25 mm internal diameter. The reaction conditions were as follows:

	Pressure	ambient, with a back pressure of 0.05barg
	Flowrate (total)	36.84 litres min ⁻¹ (normalised to NTP)
	Composition	5.0% NH ₃
	Preheat Temp.	415°C
5	Exit Temp.	850°C

The compositions of the product gases (NO/NO₂, N₂O and N₂), were determined by a mass spectrometer with Ar used as an internal standard in the helium carrier gas. The selectivity of the catalysts towards each of the detected products was calculated on the basis of the nitrogen balance using the following formulae:

10 Selectivity to NO = $[NO] / \{2 * ([N_2] + [N_2O]) + [NO]\}$
 Selectivity to N₂O = $2 * [N_2O] / \{(2 * [N_2] + [N_2O]) + [NO]\}$
 Selectivity to N₂ = $2 * [N_2] / \{(2 * [N_2] + [N_2O]) + [NO]\}$
 where [NO], [N₂] and [N₂O] represent the concentrations of nitric oxide, nitrogen and nitrous oxide respectively in the product gas.

15

The catalyst arrangements placed in the reactor comprised either:

- a) a single 0.5 mm ply (0.35 g) of 60 µm platinum-rhodium gauze (ProLok 95:5, available from Johnson Matthey plc) above 2 plies (0.75 g) of 95:5 palladium-nickel gauze above 20 mm (20.42 g) of a Co-perovskite catalyst in the form of 3 mm cylindrical pellets, prepared according to EP-B-0946290 having the composition La_{0.8}Ce_{0.2}CoO₃ and <25% (by atoms) of the cobalt present as free cobalt oxides, or
- 20 b) a single 0.5 mm ply (0.35 g) of 60 µm platinum-rhodium gauze (ProLok 95:5, available from Johnson Matthey plc) above 2 plies (0.75 g) of 95:5 palladium-nickel gauze above 20 mm (13.61 g) of copper aluminate (CuAl₂O₄) in the form of 3 mm cylindrical pellets pre-fired at 900°C for 6h, or
- 25 c) a single 0.5 mm ply (0.35 g) of 60 µm platinum-rhodium gauze (ProLok 95:5, available from Johnson Matthey plc) above 15 mm (15.04g) of a lanthana (La₂O₃) guard bed in the form of 3 mm cylindrical pellets above 20 mm (21.12 g) of a Co-perovskite catalyst in the form of 3 mm cylindrical pellets, prepared according to EP-B-0946290 having the composition La_{0.8}Ce_{0.2}CoO₃ and <25% (by atoms) of the cobalt present as free cobalt oxides.
- 30

The process was monitored over 5 hours for 3a and 3b and 8.5 hours for 3c. The results obtained under steady state conditions are set out in the following table:

35

5

Example	Catalyst Temperature (°C)	NO Selectivity (%)	N ₂ O Selectivity (%)	N ₂ Selectivity (%)
3a	856	95.5	1.13	3.3
3b	815	95.5	1.27	3.3
3c	864	93.1	1.31	5.6

10 3-plyes platinum-rhodium gauze in the same equipment under similar conditions gave a N₂O selectivity of 3.9% (with a NO selectivity of 90%). Furthermore the combination of 1-ply platinum-rhodium gauze on top of 20 mm cobalt perovskite in the absence of any guard layer gave a N₂O selectivity of 1.95-2.3% (with a NO selectivity of 92-94%). These results show the benefit of the combination of guard material and nitrous oxide abatement catalyst of the present invention over catalyst assemblies where they are omitted.

Example 4

Ammonia was oxidised with normal un-enriched air in a tubular laboratory reactor of 28-mm internal diameter. The reaction conditions were as follows;

20

Flowrate 3.3 ± 0.1 m³/hr of an air-ammonia mixture
Composition 10.5 ± 0.3% NH₃,

The pressure, preheat and exit temperatures varied and are given in the table below.

25 A mass spectrometer was used to analyze the composition of NO, NO₂ and N₂O in the product gas, with Ar used as an internal standard. Infra red spectrometry was used to measure [NH₃] concentration in the gaseous feed. The efficiency of the catalyst was calculated on the basis of the nitrogen balance using the following formula: Efficiency to NO_x = {[NO] + [NO₂]} / [NH₃] with a correction for molar volume changes in the reaction using Ar as an internal standard.

30

The catalyst arrangements placed in the reactor comprised either:

- a) a single ply (0.54 g) of 76 µm platinum-rhodium gauze (NitroLok 95:5, available from Johnson Matthey plc) above 2 plyes (0.95 g) of 95:5 palladium-nickel gauze above 24 mm (14.9 g) of 0.5% Rhodium on alumina in the form of 3 mm cylindrical pellets, or
- 35 b) a repeat of Example 4a using 3-plyes (1.53 g) of platinum-rhodium gauze, or
- c) a single ply (0.46 g) of 76 µm platinum-rhodium gauze (NitroLok 95:5, available from Johnson Matthey plc) above 3 plyes (1.21 g) of a 76 µm 81:3:16 Pt:Rh:Pd catchment gauze above 50 mm (67.8 g) of a Co-perovskite catalyst in the form of 3 mm pellets,

prepared according to EP-B-0946290 having the composition $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ and <25% (by atoms) of the cobalt present as free cobalt oxides, or

- 5 d) a single ply (0.56 g) of 76 μm platinum-rhodium gauze (NitroLoLok 95:5, available from Johnson Matthey plc) above 3 plies (1.18 g) of a 76 μm 55:1:44 Pt:Rh:Pd catchment gauze above 50 mm (74.4 g) of a Co-perovskite catalyst in the form of 3 mm pellets, prepared according to EP-B-0946290 having the composition $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ and <25% (by atoms) of the cobalt present as free cobalt oxides.

- 10 The tests were performed over 7-22 hours. The results obtained under steady state conditions are set out in the following table:

Example	Pressure (bara)	Preheat Temp. (°C)	Exit Temp. (°C)	NOx Efficiency (%)	N ₂ O Make (ppm)
4a	5.6	203	865	84.9	1151
4b	5.5	203	847	89.0	1011
4c	5.0	203	820	89.6	100
4d	5.0	173	866	86.2	179

- 15 In comparison, in the same equipment under similar conditions, 4-plyes of platinum-rhodium gauze make 2345 ppm N₂O (at an efficiency of 90.0%). Furthermore, 50 mm of cobalt perovskite under 2 plies of platinum rhodium gauze in the absence of a Pd catchment made 232 ppm N₂O (at an efficiency of 83.9%). Hence it can be seen in Examples 4c and 4d that the rhodium-containing Pd-catchment in combination with a platinum-rhodium gauze and cobalt perovskite nitrous oxide decomposition catalyst provide a particularly effective combination both in terms of higher efficiency and low N₂O production.

Claims.

1. A process for the oxidation of ammonia, including the Andrussov process, wherein a mixture comprising air and ammonia is contacted with a precious metal ammonia oxidation catalyst and the resultant gas mixture contacted with a catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide, characterised in that prior to contacting the gas mixture with the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide, the gas mixture is contacted with a guard material.
2. A process according to claim 1 wherein the precious metal ammonia oxidation catalyst comprises one or more gauzes of platinum or a platinum alloy in elemental filamentary form.
3. A process according to claim 1 or claim 2 wherein the guard material comprises a palladium-based material.
4. A process according to claim 3 wherein the palladium material comprises <5% by weight rhodium (Rh).
5. A process according to any one of claims 1 to 4 wherein the guard material comprises an inert refractory material.
6. A process according to any one of claims 1 to 4 wherein the guard material comprises an oxide or mixed oxide of one or more of lanthanum (La), gadolinium (Gd), cerium (Ce), yttrium (Y) and ytterbium (Yb).
7. A process according to any one of claims 1 to 6 wherein the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide is a supported Rh catalyst or a supported or unsupported pure or mixed metal oxide of one or more of Co, Mn, Fe, Cu, Cr and Ni.
8. A process according to any one of claims 1 to 7 wherein the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide is also an effective ammonia oxidation catalyst.
9. A process according to claim 8 wherein the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide comprises oxides of (a) at least one element Vv selected from cerium and praseodymium and at least one element Vn selected from non-variable valency rare earths and yttrium, and (b) cobalt, said cobalt and elements Vv and Vn being in such proportions that the (element Vv plus element Vn) to cobalt atomic ratio is in the range

0.8 to 1.2, at least some of said oxides being present as a mixed oxide phase with less than 30% of the cobalt (by atoms) being present as free cobalt oxides.

10. A catalyst assembly suitable for ammonia oxidation, including the Andrussov process, comprising a precious metal ammonia oxidation catalyst, a guard material and a nitrous oxide decomposition catalyst.
11. A catalyst assembly according to claim 10 comprising a precious metal ammonia oxidation catalyst in the form of one or more gauzes or supported on a metal or inert refractory support, a guard material in the form of a coating on the precious metal catalyst, fibres, a honeycomb, a foam, or a bed of particles or shaped units, and a catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide in the form of a coating on the precious metal catalyst, fibres, a honeycomb, a foam, or a bed of particles or shaped units.
12. A catalyst assembly according to claim 11 wherein the catalyst assembly comprises one or more gauzes of a precious metal ammonia oxidation catalyst, one or more palladium-based catchment gauzes, optionally a bed comprising shaped units of a poison trap guard material, and a nitrous oxide decomposition catalyst.
13. A catalyst assembly according to claim 11 wherein the catalyst assembly comprises a knitted pad comprising filaments of a precious metal ammonia oxidation catalyst and filaments of a palladium-based guard material over a honeycomb, foam or bed of shaped units of a nitrous oxide decomposition catalyst.
14. A catalyst assembly according to claim 11 wherein the guard material comprises a coating on the precious metal ammonia oxidation catalyst or shaped units held in a layer between a precious metal catalyst and the a nitrous oxide decomposition catalyst.
15. A catalyst assembly according to claim 11 wherein the catalyst assembly comprises one or more gauzes of a precious metal ammonia oxidation catalyst and a honeycomb, foam or bed of shaped units of a nitrous oxide decomposition catalyst having supported on it a wash coat of a poison trap guard material.
16. A catalyst assembly according to any one of claims 11 to 15 wherein one or more additional palladium-based catchment gauzes are provided after the nitrous oxide decomposition catalyst.

17. The use of a catalyst assembly according to any one of claims 10 to 16 in an extended campaign length ammonia oxidation process, whereby aggregate nitrous oxide production is reduced.
18. The use according to claim 17 wherein the nitrous oxide production is below 1600 ppm.
19. The use according to claim 17 or claim 18 wherein the campaign length is extended by 10% or greater.

07.01/ 27

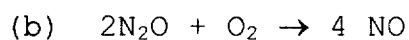
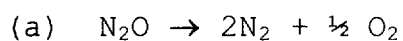
PROCESO DE OXIDACIÓN DE AMONIACO

Esta invención se relaciona con un proceso de oxidación de amoniaco y en particular un proceso de oxidación de amoniaco que emplea un catalizador de metal precioso.

La oxidación de amoniaco es ampliamente empleada en la fabricación de ácido nítrico (el proceso Ostwald) y cianuro de hidrógeno (el proceso Andrussow). En la fabricación del ácido nítrico, el amoniaco se oxida con el aire para dar óxido nítrico, mientras que en la fabricación del cianuro de hidrógeno una mezcla de amoniaco y metano (a menudo como gas natural) se oxida con aire. Ambos son típicamente empleados al poner en contacto los gases con un catalizador de metal precioso a menudo en la forma de una gasa preparada a partir de platino o aleaciones de platino. En ambos procesos, la mezcla de gas se pasa a una temperatura elevada (por ejemplo 800 a 1000° C) sobre un catalizador para efectuar la oxidación.

Sin embargo la oxidación del amoniaco utilizando catalizadores de platino o catalizadores de aleación de platino produce un aumento del óxido nitroso (N_2O) y nitrógeno, así como también óxido nítrico. La formación de nitrógeno y en particular el óxido nitroso presenta

reacciones colaterales no deseadas. Sin embargo la descarga de cualquier nitrógeno producido dentro de la atmósfera es aceptable, la descarga de óxido nitroso se está convirtiendo inaceptable ambientalmente debido a su potencia también llamado "gas invernadero". Así es necesario reducir incrementalmente el óxido nitroso presente en el gas de escape producido después de la absorción de óxido nítrico en un medio acuoso para dar ácido nítrico, antes de la descarga a la atmósfera. Esto se puede alcanzar al poner en contacto el gas de escape con un catalizador de descomposición de óxido nitroso. Sin embargo tal tratamiento de gas de escape requiere equipo secundario costoso. Preferiblemente, se suministra una combinación de catalizador en el reactor en una etapa de oxidación de amoníaco para descomponer el óxido nitroso mediante la conversión del óxido nitroso a (a) nitrógeno mediante reducción catalítica o (b) óxido nítrico mediante oxidación catalítica de acuerdo con las siguientes ecuaciones;



Se ha propuesto en la WO 99/07638 oxidar amoníaco mediante la combustión del amoníaco con aire en la presencia de un catalizador de gasa de platino y hacer pasar los gases

resultantes sobre un lecho de catalizador de descomposición de óxido nitroso que comprende una cerámica pulida con metales específicos u óxidos de metal en un reactor de oxidación de amoníaco. En forma similar, la WO 00/13789 describe un proceso por el cual un óxido de metal seleccionado a partir de aquellos de La, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu se utilizaron como un catalizador de descomposición de óxido nitroso inmediatamente después en una gasa de platino en un reactor de oxidación de amoníaco. La WO 99/64352 describe un proceso en donde una mezcla de amoníaco y aire a una temperatura elevada se alimenta a un catalizador que comprende uno o más gasas metálicas de al menos un metal precioso en forma de filamento elemental y la mezcla de gas resultante se pasa a través de un lecho de catalizador que contiene partículas de cobalto oxídico. En los ejemplos aparece que mientras se efectúa la oxidación de la masa de amoníaco mediante la gasa de metal precioso (platino), el catalizador que contiene cobalto también funciona como un catalizador de amoníaco para suministrar, en combinación con el catalizador de metal precioso un nivel de óxido nitroso general bajo a diferencia de aquel obtenido por el uso de gasa de metal precioso sola.

Sin embargo, la operación de estos procesos no se ha examinado durante periodos extendidos de tiempo y por lo

tanto la estabilidad a largo plazo de los catalizadores de descomposición de óxido nitroso no se han establecido. La estabilidad a largo plazo de los catalizadores de descomposición de óxido nitroso es importante ya que a diferencia de los tratamientos de gas de escape será necesario, cuando el catalizador de descomposición de óxido nitroso se ubica en un reactor de oxidación de amoníaco, para apagar el proceso completo de oxidación de amoníaco con el fin de reabastecer el catalizador de descomposición de óxido nitroso. Ciertos catalizadores de óxido de metal efectivos para descomposición de óxido nitroso por ejemplo el óxido de metal mezclado descrito en la WO 99/64352, parecen ser más sensibles al envenenamiento por compuestos de azufre presentes en los gases, por ejemplo el aire, que alimenta el proceso de oxidación de amoníaco que los catalizadores de platino o aleación de platino. Como un resultado del envenenamiento, los catalizadores de óxido de metal pueden perder su efectividad y por lo tanto requerir reemplazo. Por consiguiente, existe la necesidad de suministrar sistemas de catalizador de descomposición de óxido nitroso/oxidación de amoníaco combinado que sean resistentes al envenenamiento. Preferiblemente, el tiempo de vida del catalizador de descomposición de óxido nitroso debe ser al menos el mismo como el catalizador de oxidación de amoníaco de platino o aleaciones de platino. El reemplazo de los catalizadores de

platino o aleación de platino es necesario ya que el platino o aleación de platino se vaporiza lentamente por la reacción de los gases. El metal vaporizado luego se deposita corriente abajo en el proceso. De acuerdo con esto en un sistema de catalizador combinado en donde el catalizador de descomposición de óxido nitroso está corriente abajo del catalizador de platino o de aleación de platino, el catalizador de descomposición de óxido nitroso se cubrirá lentamente en una capa de platino y aleación de metal. Este recubrimiento es indeseable en razón a que puede reducir la efectividad del catalizador de descomposición de óxido nitroso y representa un problema en la recuperación de metal precioso.

Proponemos que la efectividad del catalizador de descomposición de óxido nitroso en un sistema de catalizador combinado utilizado en un proceso de oxidación de amoníaco se puede mantener durante periodos extendidos al suministrar un material protector con los catalizadores de metal precioso y el catalizador de descomposición de óxido nitroso.

De acuerdo con esto la invención suministra un proceso para la oxidación de amoníaco, que incluye el proceso Andrussov, en donde una mezcla que comprende aire y amoníaco se conecta con un catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso

y la mezcla de gas resultante se conecta con un catalizador efectivo para la descomposición de óxido nitroso caracterizado en que antes de poner en contacto la mezcla de gas con el catalizador efectivo para la descomposición de óxido nitroso, la mezcla de gas se conecta con un material protector.

También suministramos un ensamblaje de catalizador adecuado para la oxidación de amoníaco, que incluye el proceso Andrussov, que comprende un catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso, un material protector y un catalizador de descomposición de óxido nitroso y el uso de tales ensamblajes de catalizador en un proceso de oxidación de amoníaco de longitud de campaña extendida, por el cual la producción de óxido nitroso agregado se reduce.

Por el término "aire" incluimos aire y otras mezclas de gas que contienen oxígeno, que incluyen aire con oxígeno enriquecido que tiene concentraciones de oxígeno por encima del 21% por volumen.

Los catalizadores de oxidación de amoníaco de metal precioso pueden estar en la forma de gasas o se pueden soportar sobre un soporte de metal o refractario inerte adecuado. El soporte puede tomar la forma de un lecho, espuma, panal o fibra.

Preferiblemente, el catalizador de metal precioso comprende una o más gasas de al menos un metal precioso en la forma filamental elemental.

Gasas de metal precioso se pueden formar por tejido o tejido de punto u otros filamentos de metal precioso que lo forman dentro de una estructura similar a gasa. Tales gasas de catalizador se establecen bien y pueden consistir de filamentos de platino o aleación de platino de espesor de tejido de 0,02 a 0,15 mm para suministrar intersticios rectangulares, de tejidos en punto para suministrar una estructura anillada regular o simplemente aglomerada para suministrar una estructura irregular no tejida. Aquí el término "filamento" significa que incluye alambres que tienen una sección transversal sustancialmente circular y también alambres que son aplanados o formados de otra forma y por lo tanto no tienen una sección transversal circular. Las gasas no tejidas son bien establecidas y comprenden típicamente un diámetro de alambre de 0,076 mm, tejido para suministrar 1024 aperturas por centímetro cuadrado y preparadas para un peso específico por unidad de área dependiente de la composición del alambre. Las gasas tejidas por punto ofrecen un número de ventajas en término de propiedades físicas del catalizador, actividad del catalizador y tiempo de vida. Las gasas tejidas en punto comprenden una estructura anillada regular y pueden

ser formadas utilizando alambre con diámetros en el mismo rango como los materiales tejidos, en una variedad de formas y espesores que utilizan una variedad de puntadas tales como tricot, jacquard, puntada de satín (argollas hincadas suaves) y raschel. La EP-B-0364153, página 3, línea 5 a línea 56 describe gasas tejidas en punto de uso particular en la presente invención. Gasas no tejidas se describen por ejemplo en la GB 2064975 y GB 2096484.

El catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso es preferiblemente platino (Pt) o una aleación de platino, tal como una aleación de platino con rodio (Rh) y/o paladio (Pd) que contiene $\geq 85\%$ preferiblemente $\geq 90\%$ Pt por peso. Las aleaciones utilizadas en la oxidación de amoníaco en la producción de ácido nítrico o cianuro de hidrógeno incluyen 10% Rh 90% Pt, 8% Rh 92% Pt, 5% Pd 5% Rh 90% Pt y 5% Rh 95% Pt. Las aleaciones que contienen hasta cerca del 5% de iridio (Ir) también pueden ser utilizadas en la presente invención. El catalizador de metal precioso deseable se formula para reducir la formación de subproductos de óxido nitroso, y puede así tener un contenido de rodio (Rh) incrementado, o puede contener otros componentes tales cobalto (Co).

De forma general, donde se emplean las gasas, ellas son circulares pero también se pueden utilizar otras formas por

35

ejemplo hexagonal, oblonga o cuadrada. En una planta de ácido nítrico convencional, el número de gasas empleado depende de la presión a la que el proceso se opera. Por ejemplo en una planta que opera a baja presión, por ejemplo hasta cerca de 5 bar abs., típicamente <10 , a menudo 3 a 6 gasas pueden ser empleadas, mientras a presiones mayores, por ejemplo hasta 20 bar abs., un número mayor de gasas, típicamente es >20 , frecuentemente 35-45, puede ser empleado. Las gasas pueden ser incorporadas individualmente dentro de un reactor o pueden ser preformadas dentro de una almohadilla que comprende un número de gasas que pueden ser soldadas con martillo en su periferia. La almohadilla puede comprender una combinación de gasas tejidas y tejidas en punto o posiblemente no tejidas cuya composición elemental puede ser la misma o diferente. Si están presentes las gasas tejidas adyacentes, para facilitar el reemplazo, ellas preferiblemente están dispuestas de tal forma que sus urdimbres o tejidos están en un ángulo de 45° el uno con el otro. El desplazamiento angular adecuado a 90° , también puede ser utilizado entre gasas tejidas adyacentes para reducir las oportunidades para canalización de gas.

El material protector utilizado en la presente invención funciona como protector del catalizador de descomposición de óxido nítrico y asegura la actividad general y en particular

la selectividad de la combinación de catalizador de descomposición de óxido nitroso y metal precioso que es sustancialmente mantenido durante al menos el tiempo de vida del catalizador de metal precioso. Por ejemplo la deposición del metal precioso sobre el catalizador de descomposición de óxido nitroso puede no tener un efecto significativo de la conversión general de amoníaco a óxidos de nitrógeno (actividad) pero puede originar finalmente un incremento en la cantidad de óxido nitroso en los gases de escape hacia aquel generado por el catalizador de metal precioso solo. Un objeto de la presente invención es proteger contra tal deposición. En segundo lugar, el material protector también puede reducir o evitar el paso de venenos de catalizador al catalizador de descomposición de óxido nitroso. Al atrapar venenos de catalizador, el material protector debe permitir la actividad así como también la selectividad de la combinación de catalizador para ser sustancialmente mantenido.

Por lo tanto los materiales protectores pueden comprender gasas de captación y/o lechos que comprenden materiales de captación que reducen o evitan la deposición de metal precioso sobre el catalizador de descomposición de óxido nitroso. Preferiblemente el material protector comprende una o más gasas de captación. Las gasas de captación basadas en

37

paladio se utilizan en plantas de oxidación de amoníaco para actuar como los llamados "rarefactores" o recolectores de platino "vaporizado" perdido por acción química, pérdidas por evaporación o pérdidas mecánicas del catalizador de metal precioso. Tales gasas de captación pueden estar en la forma de gasas tejidas o tejidas por punto o gasas no tejidas aglomeradas relacionadas con aquellas descritas anteriormente para catalizadores de metal precioso. Cualquier paladio presente en una gasa será capaz de captar platino vaporizado sobre ésta, por lo tanto el contenido de paladio de la gasa de captación puede ser de 10 a $\geq 95\%$ en peso, preferiblemente $>40\%$, más preferiblemente $>70\%$. Se pueden usar una o más gasas de captación basadas en paladio. Las gasas de captación se pueden suministrar por debajo de las gasas del catalizador de metal precioso individualmente o formar una gasa inferior o final como parte de una almohadilla de catalizador de metal precioso. Las gasas de captación pueden ser tejidas en punto, por ejemplo de acuerdo con la patente mencionada anteriormente EP-B-0364153 y pueden formar una capa o capaz en una estructura de punto de catalizador de metal precioso, por ejemplo una capa en una almohadilla de tejido de punto. Alternativamente el material protector basado en paladio es tejido o tejido de punto dentro de una gasa de catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso mediante el uso de ésta como un filamento en un proceso de tejido o tejido de

punto. Los materiales protectores basados en paladio adecuados para el tejido o tejido de punto dentro de las estructuras de gasa son paladio o aleaciones de paladio con níquel (Ni), cobalto (Co) u oro (Au). Por ejemplo una gasa de captación puede ser fabricada de un 95:5% en peso de aleación de Pd:Ni. Adicionalmente el material protector basado en paladio puede ser deseablemente formulado para reducir la formación de subproductos de óxido nitroso, y puede así preferiblemente contener una pequeña cantidad de, por ejemplo, <5% de rodio (Rh). En particular, las gasas de paladio que contienen cantidades de platino y rodio pueden ser usadas. Tales gasas pueden comprender 8-25% en peso, preferiblemente 10-20% en peso de platino, ejemplos de materiales de gasa de captación adecuados incluyen >92% en peso de paladio, 2-4% en peso de rodio y el restante platino, o alternativamente 82-83% en peso de paladio, 2,5-3,5% en peso de rodio y el restante platino.

Las fibras cerámicas que comprenden un material refractario inerte, tal como alúmina, zircona o similares, también pueden ser tejidos o tejidos en punto dentro de gasas de captación en adición a los materiales protectores basados en paladio.

Se pueden utilizar lechos de captación, solos o en combinación con una gasa de captación. Los lechos de

captación pueden comprender unidades formadas de materiales refractarios inertes, por ejemplo, en la forma de granulados, esferas, anillos, cilindros, granulados multi-perforados y similares. Alternativamente el material refractario inerte puede tomar la forma de un panal o espuma. Materiales refractarios inertes adecuados son alúmina, mullita, cordierita, itria estabilizada, zircona o magnesia.

Alternativamente o adicionalmente el material protector puede comprender una trampa de veneno, es decir el material protector atrapa los venenos del catalizador mediante absorción de, y/o reacción con, el veneno del catalizador. El veneno del catalizador puede ser cualquiera que desactive el catalizador de descomposición de óxido nitroso. Tales materiales protectores de trampa de veneno pueden por supuesto también funcionar para atrapar metales preciosos.

Típicamente los venenos de catalizador incluyen metales, tales como hierro, antimonio, plomo y arsénico, compuestos de azufre y fósforo y haluros. En particular compuestos de azufre presentes en los gases, particularmente el aire, los venenos se suministran al proceso de oxidación de amoníaco por varios catalizadores de descomposición de óxido nitroso de óxido de metal, por ejemplo catalizadores basados en Co. Se entenderá que los compuestos de azufre reaccionan con catalizadores de óxido de metal al formar sulfatos.

40

Reconocemos que la capacidad del material protector para formar un sulfato estable es importante al alcanzar la protección satisfactoria del catalizador de descomposición de óxido nitroso. Es un objeto de la presente invención suministrar una trampa de veneno que es efectiva para compuestos de azufre al utilizar en combinación con el catalizador de metal precioso y el catalizador de descomposición de óxido nitroso, un material protector que es capaz de formar un sulfato estable, tan estable o preferiblemente más estable que cualquiera de los componentes del catalizador de descomposición de óxido nitroso bajo las condiciones de reacción en el reactor de oxidación de amoníaco. Materiales protectores particularmente adecuados son óxidos y óxidos mezclados de al menos uno de lantano (La), gadolinio (Gd), cerio (Ce), itrio (Y) e iterbio (Yb). Un material protector de trampa de veneno particularmente preferido es lantana (La_2O_3).

El material protector de trampa de veneno se puede suministrar como un lecho de unidades formadas, por ejemplo, gránulos, esferas, anillos, cilindros, extrudidos multi-perforados y similares que tienen dimensiones máximas y mínimas en el rango de 1,5 a 20 mm, particularmente 3 a 10 mm. La proporción de aspecto de las unidades formadas, es decir la proporción de las dimensiones máximas a mínimas, es

preferiblemente menor que 2. El uso de materiales protectores de trampa de veneno de unidad formada dispuestos en un lecho suministra potencialmente un área de superficie grande útil para la absorción y/o reacción con venenos catalizadores. Para superar las dificultades potenciales que se presentan de la resistencia para fluir creado por las unidades formadas y la consecuente caída de presión, ellas pueden estar dispuestas en lechos que suministran una trayectoria corta para el vapor del gas. Tales lechos preferiblemente tienen un espesor de 10 a 100 mm, más preferiblemente 10 a 50 mm.

Las unidades formadas pueden ser preparadas a partir de o incorporar partículas del material protector de trampa de veneno. Preferiblemente, tales partículas tienen un tamaño de partícula promedio (por peso) por debajo de 100 μm . Particularmente las partículas de material protector de trampa de veneno tienen un promedio de tamaño de partícula (por peso) por debajo de 50 μm y preferiblemente sustancialmente todas las partículas tienen un tamaño por debajo de 120 μm . Las unidades formadas pueden ser hechas mediante varias técnicas conocidas por aquellos expertos en la técnica, tales como técnica "en seco" en donde una composición de polvo se compacta a la forma deseada, en por ejemplo una máquina de peletización, o un método "en húmedo" en donde una composición de polvo se mezcla con un líquido

adecuado para formar una pasta que es luego extruída a la sección cruzada deseada y el extrudido se corta o rompe en unidades de la longitud requerida. Se puede emplear alternativamente un método de granulación en donde una composición de polvo se mezcla con una cantidad pequeña de líquido, a menudo agua, insuficiente para dar una pasta, y la mezcla húmeda resultante granulada o peletizada por medio de un molino de peletización.

Alternativamente, el material protector de trampa de veneno puede tomar la forma de un panal o espuma. El uso de un material protector de trampa de veneno en la forma de un panal o espuma puede ser ventajoso comparado con un lecho de unidades formadas en donde tales lechos originan una resistencia indeseada al flujo del vapor de gas.

El material protector de trampa de veneno también se puede suministrar como un recubrimiento aplicado a una fibra inerte adecuada, soporte monolítico o particulado. Los soportes adecuados incluyen fibras cerámicas, cerámica o panales de metal o espumas, y los óxidos particulados de aluminio (Al), metales de tierras alcalinas por ejemplo magnesio (Mg) o calcio (Ca), titanio (Ti) y zirconio (Zr). Los soportes de particulado son formados preferiblemente en unidades formadas como se describió anteriormente.

El soporte puede ser cubierto o impregnado con una solución por ejemplo una solución acuosa de compuesto de metal adecuado y secado. Alternativamente, el soporte puede ser cubierto o impregnado con una solución acuosa de un precursor del material protector de trampa de veneno, por ejemplo una sal de metal tal como un nitrato o un acetato, y luego transformada, si es necesario, al material protector de trampa de veneno mediante tratamiento apropiado, por ejemplo tratamiento con una solución de un hidróxido de metal álcali o carbonato y/o calentamiento. Alternativamente, cuando el material protector de trampa de veneno deseado es insoluble en agua, el soporte puede ser impregnado con una suspensión del material protector de trampa de veneno. Alternativamente, un material protector de trampa de veneno soportado se puede suministrar al precipitar el material protector de trampa de veneno en la presencia de partículas de soporte o mediante co-precipitar el material protector de trampa de veneno y soporte, o precursor de soporte, compuestos seguidos por calentamiento según sea necesario y formar los compuestos precipitados en unidades formadas antes o después de tal etapa de calentamiento. Preferiblemente el recubrimiento comprende entre 0,5 y 50%, más preferiblemente entre 1 y 25% en peso del material protector de trampa de veneno soportado.

Cuando el material protector de trampa de veneno se soporta en fibras cerámicas, tales fibras pueden ser tejidas en punto o tejidas dentro de una gasa y de acuerdo con esto pueden formar parte de una almohadilla de catalizador de metal precioso que también puede incorporar una gasa de captación basada en paladio como se describió anteriormente.

Alternativamente, el material protector de trampa de veneno se puede suministrar como un recubrimiento por ejemplo un "recubrimiento de lavado", sobre el catalizador de metal precioso. Los recubrimientos pueden ser aplicados a la gasa de metal precioso o catalizador de metal precioso soportado mediante precipitación del material protector de trampa de veneno, o un precursor de éste, desde un solvente adecuado, o al tratar el catalizador de metal precioso con una suspensión de material protector de trampa de veneno, o un precursor de éste. Cuando se emplea un precursor una etapa de transformación, por ejemplo una etapa de calentamiento, será requerida para generar el material protector de trampa de veneno. Esta etapa de transformación puede ser desarrollada antes o después de que el catalizador de metal precioso se instala dentro de un reactor de oxidación de amoníaco.

En una modalidad alternativa, el material protector de trampa de veneno se puede suministrar como un recubrimiento sobre un

panal, espuma, fibra o catalizador de descomposición de óxido nitroso particulado utilizando los métodos descritos anteriormente.

El catalizador de descomposición de óxido nitroso puede ser un metal soportado, un óxido de metal mezclado o puro o un sistema zeolítico (por ejemplo aquellos descritos en las páginas 30-32 de Kapteijn et al, *Applied catálisis B: Environmental*, 9 (1996) páginas 25-64 y las referencias suministradas aquí).

Los catalizadores de metal soportado que se pueden utilizar en la presente invención incluyen uno o más de rodio, rutenio, paladio, cromo, cobalto, níquel, hierro y cobre en partículas o unidades formadas de metales de tierras alcalinas de óxidos por ejemplo magnesio (Mg) o calcio (Ca), alúmina, sílica, titania o zirconio. Soportes de particulado son formados preferiblemente en unidades formadas como se describe anteriormente. Otros soportes adecuados incluyen fibras cerámicas, cerámica o panales o espumas. En una modalidad los metales pueden estar soportados dentro de una estructura de zeolita. Por ejemplos sistemas de zeolita, típicamente zeolita Y o ZSM-5 impregnada con metales de transición seleccionados de Fe, Co, Cu, Ni, Mn, Rh, Ru, Pd o Pt pueden ser catalizadores de descomposición de óxido

nitroso efectivos. La carga de metal en los catalizadores de descomposición de óxido nitroso de metal soportado dependerá de la actividad del metal y la naturaleza del soporte utilizado. La carga puede ser 1% en peso o menos pero puede ser mayor del 20% en peso. El catalizador de metal soportado puede formar fases de óxido en el soporte bajo condiciones de reacción.

Los catalizadores de descomposición de óxido nitroso de óxido puro adecuados incluyen óxidos de rodio (Rh), iridio (Ir), cobalto (Co), hierro (Fe), níquel (Ni), cobre Cu(II), lantano (La), calcio (Ca), estroncio (Sr), vanadio V(III), hafnio (Hf), manganeso Mn(III), cerio (Ce), torio (Th), estaño (Sn), cromo (Cr), magnesio (Mg), zinc (Zn) y cadmio (Cd), preferiblemente Rh, Ir, Co, Fe, y Ni. Los catalizadores de descomposición de óxido nitroso de óxido puro se pueden suministrar como partículas o unidades formadas o un panal o espuma como se describió anteriormente.

Alternativamente el óxido de metal puro se puede soportar. Los óxidos de metal puro soportados que se pueden utilizar en la presente invención incluyen cualquiera de los óxidos puros anteriores, particularmente óxidos de Fe, Cr(III), Mn(III), Rh, Cu y Co soportado en óxidos de tierras de metal alcalino por ejemplo magnesio o calcio, alúmina, silica titania,

47

zirconio o ceria. Los óxidos de metal puro se pueden soportar en partículas o unidades formadas. Soportes adecuados alternativos incluyen fibras de cerámica, cerámica o panales de metal o espumas. Soportes particulados son preferiblemente conformados en unidades formadas como se describió anteriormente y preferiblemente el óxido soportado comprende entre 0,5 y 50% en peso del catalizador de óxido de metal puro.

Alternativamente, los óxidos de metal puro se pueden suministrar como un recubrimiento por ejemplo un "recubrimiento de lavado", sobre el catalizador de metal precioso utilizando los métodos descritos anteriormente para un material de protección de trampa de veneno.

Los óxidos de metal mezclados aquí incluyen óxidos pulidos o soluciones sólidas, espinelos, pirocloros y perovskitas. Otros catalizadores de óxido mezclados útiles que se pueden utilizar en el proceso de la presente invención incluyen estructuras de hidrotalcita modificada de metales de transición que contienen Co, Ni, Cu, La, Mg, Pd, Rh y Ru y soluciones sólidas que comprenden óxido de Co(II) y óxido de Mn(III) en magnesia o alúmina. Sin embargo catalizadores de descomposición de óxido nitroso de óxido mezclado preferidos son espinelos y perovskitas.

Los catalizadores espinelo que se pueden utilizar en la presente invención pueden ser de la fórmula $M^1M^2O_4$ en donde M^1 se selecciona a partir de Co, Cu, Ni, Mg, Zn y Ca, M^2 se selecciona a partir de Al, Cr, o Co (y así también incluye Co_3O_4), $Cu_xCo_{3-x}O_4$ (donde $x=0-1$), $Co_xMg_{1-x}Al_2O_4$ (donde $x'=0-1$), $Co_{3-x''}Fe_{x''}O_4$ o $Co_{3-x''}Al_{x''}O_4$ (donde $x''=0-2$). Un catalizador espinelo que no contiene Co es $CuAl_2O_4$.

Los catalizadores de descomposición de óxido nitroso perovskita pueden ser representados por la fórmula general ABO_3 en donde A puede ser seleccionado de La, Nd, Sin embargo y Pr, B puede ser seleccionado de Co, Ni, Cr, Mn, Cu, Fe, y Y. La sustitución parcial del sitio A (por ejemplo hasta 20 mol%) puede ser desarrollada con cationes divalentes o tetravalentes por ejemplo Sr^{2+} o Ce^{4+} para suministrar catalizadores de descomposición de óxido nitroso útiles adicionales. Adicionalmente, si se desea, la sustitución parcial de un elemento de sitio B (por ejemplo hasta 50 mol%) con otro puede ser desarrollado para suministrar adicionalmente catalizadores de descomposición de óxido nitroso útiles. Catalizadores perovskita adecuados incluyen $LaCoO_3$, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$, $La_{1-x}Ce_xCoO_3$ (en donde $x \leq 0,2$) y $LaCu_yCo_{1-y}O_3$ (en donde $y \leq 0,5$).

El catalizador de descomposición de óxido nitroso de óxido de metal mezclado se puede suministrar como partículas o unidades formadas o un panel o una espuma como se describió anteriormente para los óxidos de metal puro. Si está soportado, los catalizadores de óxido de metal mezclados con perovskita y espinelo se pueden soportar en partículas o unidades formadas como se describió anteriormente para los catalizadores de óxido puro. Alternativamente, los óxidos de metal mezclados se pueden suministrar como un recubrimiento por ejemplo un "recubrimiento de lavado", sobre los catalizadores de metal precioso que utilizan los métodos descritos anteriormente para un material de protección de trampa de veneno. Cuando las unidades formadas del catalizador de descomposición de óxido nitroso se utilizan ellas pueden ser suministradas como un lecho de unidades formadas, por ejemplo, gránulos, esferas, anillos, cilindros, extrudados multi-perforados y similares que tienen dimensiones máximas y mínimas en el rango de 1,5 a 20 mm, particularmente 3 a 10 mm. La proporción de aspecto de las unidades formadas, es decir la proporción de las dimensiones máximas a mínimas, es preferiblemente menos de 2. Las unidades formadas pueden estar dispuestas como un lecho delgado, es decir un lecho cuyo espesor es menor del diámetro del reactor. Típicamente el espesor del lecho del catalizador de descomposición de ácido nitroso de unidad formada será 10-

500 mm, preferiblemente 25-250 mm, más preferiblemente 25-100 mm en profundidad para reducir la caída de presión a través del lecho.

Si se desea, las unidades formadas de catalizador de descomposición de óxido nitroso, si ellos comprenden óxidos de metal mezclado o puro soportado o de metal soportado o no soportado, pueden ser combinados como una capa, o mezclados íntimamente en un lecho con partículas o unidades formadas del material protector, por ejemplo un material protector de trampa de veneno. Cuando un lecho combinado se emplea, es preferible que las partículas o unidades formadas de catalizador de descomposición de óxido nitroso estén por debajo de una capa de material protector.

Los catalizadores de descomposición de óxido nitroso preferidos son catalizadores Rh soportados y óxidos de metal mezclados y puros no soportados o soportados de uno o más de Co, Mn, Fe, Cu, Cr y Ni, preferiblemente Co en una estructura de perovskita o espinelo.

En una modalidad preferida, el catalizador de descomposición de óxido nitroso también es un catalizador de oxidación de amoníaco efectivo. De acuerdo con esto, nos hemos dado cuenta que con el fin de acomodar el material protector dentro del

ensamble del catalizador, el uso de un catalizador que actúa como un catalizador de oxidación de amoníaco y como un catalizador de descomposición de óxido nítrico ofrece ventajas prácticas en el diseño y construcción del ensamblaje de catalizador. Nos hemos dado cuenta que un lecho de material protector puede ser incorporado exitosamente al alterar las cantidades del catalizador de metal precioso y el catalizador de descomposición de óxido nítrico este último también funciona como un catalizador de oxidación de amoníaco efectivo.

Por lo tanto un catalizador de descomposición de óxido nítrico particularmente preferido es una composición particulada que contiene óxidos de cobalto y otros metales, particularmente tierras raras, por ejemplo como se describe en la EP-B-0946290. Estos catalizadores que contienen cobalto tienen la ventaja adicional de que ellos son catalizadores de oxidación de amoníaco altamente efectivos por propio derecho. El catalizador preferido comprende óxidos de (a) al menos un elemento Vv seleccionado a partir de cerio y praseodimio y al menos un elemento Vn seleccionado a partir de tierras raras de valencia no variable e itrio, y (b) cobalto, dicho cobalto y elementos Vv y Vn están en tales proporciones que la (elemento Vv más elemento Vn) proporción atómica del cobalto está en el rango de 0,8 a 1,2, al menos alguno de dichos

óxidos está presente como una fase de óxido mezclado con menos del 30% de cobalto (por átomos) que están presentes como óxidos de cobalto libres). Preferiblemente menos del 25% (por átomos) del cobalto está presente como óxidos de cobalto libres, y en particular se prefiere que menos del 15% (por átomos) del cobalto esté presente como monóxido de cobalto, CoO . La proporción de las varias fases puede ser determinada mediante difracción de rayos X (XRD) o mediante análisis de termogravimetría (TGA) que hacen uso, en el último caso, de la pérdida de peso asociada con la descomposición térmica característica de Co_3O_4 que ocurre en aproximadamente 930°C en aire. Preferiblemente menos del 10%, particularmente menos de 5%, por peso de la composición es óxido de cobalto-cobáltico y menos del 2% en peso es monóxido de cobalto libre.

Así puede haber una fase Perovskita, por ejemplo VnCoO_3 o VvCoO_3 , mezclado con otras fases tales como Vv_2O_3 , Vn_2O_3 , $(\text{Vv}_x\text{Vn}_{1-x})_2\text{O}_3$ o $\text{Vv}_x\text{Vn}_{1-x}\text{O}_2$. Un catalizador particularmente preferido es un material $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$. Tales catalizadores pueden ser preparados de acuerdo con los ejemplos 2 y 3 de la EP-B-0946290 incorporada aquí como referencia.

En la oxidación del amoníaco a óxido nítrico para la fabricación de ácido nítrico, el proceso de oxidación puede

ser operado a temperaturas de 750-1000° C, particularmente 850-950° C, presiones de 1 (presión baja) a 15 (presión alta) bar abs., con amoniaco en concentraciones de aire de 7-13%, a menudo alrededor del 10%, por volumen. En la oxidación del amoniaco con aire en la presencia de metano para la fabricación de cianuro de hidrógeno, el proceso Andrussow, las condiciones de operación son similares.

Bajo las condiciones operativas descritas hasta ahora ha sido práctica usual oxidar completamente el amoniaco que pasa a través de gasas con catalizador de metal precioso y luego si se desea pasar los óxidos de nitrógeno resultantes sobre un lecho del catalizador en descomposición de óxido nitroso. Además de la reducción de la eficiencia del proceso, operar de otra manera podría exponer al operador a un riesgo altamente indeseable de pasar amoniaco (es decir "deslizar amoniaco") al absorbedor de óxido nítrico donde se puede formar nitrato de amoniaco explosivo. Al incorporar un catalizador de descomposición de óxido nitroso que también es un catalizador para oxidación de amoniaco efectivo en el montaje del catalizador, es posible permitir que una porción controlada de la alimentación de amoniaco al catalizador de metal precioso pase a través de éste. Esto puede posibilitar la reducción en la cantidad del catalizador de metal precioso requerido o posiblemente posibilitar que sea utilizado mayor

fluorato de amoniaco. Además, los catalizadores de gasa de metal precioso convencionales como se han denominado anteriormente, pierden platino durante el uso, y eventualmente esto es suficiente para originar una pérdida de conversión y un riesgo creciente de deslizamiento de amoniaco. La presente invención, bajo las condiciones preferidas, puede permitir incrementar la vida del catalizador o "la longitud de campaña" antes de cesar de reemplazar el catalizador de metal precioso, porque el catalizador de descomposición de óxido nitroso preferido es efectivo para catalizar la oxidación de amoniaco. Tales longitudes de campaña crecientes son de gran importancia para plantar operadores y son altamente deseables.

El proceso de la presente invención puede suministrar niveles de agregado de N_2O por debajo de 1600 ppm, preferiblemente por debajo de 600 ppm y más preferiblemente por debajo de 500 ppm. Adicionalmente utilizando los montajes de catalizador de la presente invención la longitud de la campaña de los procesos de oxidación de amoniaco se puede incrementar, por ejemplo, en $\geq 10\%$, preferiblemente $\geq 20\%$.

En circunstancias donde el proceso es operado de tal forma que menos del 100% de amoniaco se oxida mediante el catalizador de metal precioso es posible considerar la

55

actividad relativa del catalizador de metal precioso y el catalizador de descomposición de óxido nitroso para la oxidación del amoníaco. La WO 99/64352 sugiere que el 75% o más de la reacción de oxidación de amoníaco se puede desarrollar mediante el catalizador de metal precioso en combinación con la composición de partículas que contienen óxidos de cobalto y otros materiales como se describe en la EP-B-0946290. En la presente invención esta Figura se puede variar al utilizar las combinaciones de catalizador alternativas para acomodar el material protector. De esta manera en un proceso en donde el catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso se combina con un catalizador de descomposición de óxido nitroso que funciona también como un catalizador de oxidación de amoníaco, la actividad relativa del catalizador con respecto al porcentaje molar del amoníaco oxidado estará en el rango de 99:1 a 1:99, preferiblemente 75:25 a 25:75 (catalizador de metal precioso: catalizador de descomposición de óxido nitroso). En particular, cuando el catalizador de descomposición de óxido nitroso es un lecho de catalizador de lantano-cerio cobalto en partículas como se describió en la EP-B-0946290, nosotros hemos encontrado que es posible reemplazar $\geq 20\%$, preferiblemente $\geq 30\%$ y más preferiblemente $\geq 40\%$ en peso de las gasas de aleación de platino utilizadas antes de la inclusión del catalizador de cobalto en el sistema de catalizador sin pérdida en la

56

eficiencia de NO mientras se reducen los niveles de óxido nitroso a menos del 50% de aquellos obtenidos antes de la inclusión.

En el proceso de la presente invención se alimenta una mezcla que comprende amoníaco y aire a una temperatura elevada a un montaje de catalizador en donde los gases entran en contacto primero con un catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso el cual se puede suministrar como una o más gasas o puede ser sostenido sobre un metal adecuado o un soporte refractario inerte. Los gases resultantes entran en contacto entonces con un material protector que puede estar en la forma de un recubrimiento sobre un catalizador de metal precioso, fibras que pueden ser incorporadas en una gasa, un panel o espuma, o un lecho de partículas o unidades formadas que agarran el metal precioso y/o los venenos del catalizador. Los gases entran en contacto entonces con un catalizador efectivo para la descomposición del óxido nitroso que puede estar de un recubrimiento sobre el catalizador de metal precioso, cuyas fibras se pueden incorporar en la gasa, un panel de abejas o espuma, o un lecho de partículas o unidades formadas.

De acuerdo con esto, en una modalidad el montaje de catalizador puede comprender una o más gasas de un

57

catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso, una o más gasas de captación basadas en paladio y un lecho que comprende unidades formadas de un material protector de trampa de veneno y un catalizador de descomposición de óxido nitroso. Si se desea, la gasa de captación basada en paladio o el material protector de trampa de veneno se puede omitir. Preferiblemente se presenta una gasa de captación basada en paladio. Alternativamente el montaje de catalizador puede comprender una almohadilla tejida que comprende filamentos de un catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso y filamentos de material protector basado en paladio sobre un panel, espuma o lecho de unidades formadas de un catalizador de descomposición de óxido nitroso. Si se desea. Se puede suministrar un material protector de trampa de veneno en la forma de un recubrimiento sobre el catalizador de oxidación de metal precioso o como unidades formadas mantenidas en una capa entre el catalizador de metal precioso y el catalizador de descomposición de óxido nitroso.

En una modalidad alternativa, el montaje de catalizador puede comprender una o más gasas de un catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso y un panel, espuma o un lecho de unidades formadas de un catalizador de descomposición de óxido nitroso que tiene en éste un

recubrimiento de lavado de un material protector de trampa de veneno.

Adicionalmente, si se desea, una o más gasas de captación basadas en paladio adicionales se pueden suministrar después del catalizador de descomposición de óxido nitroso.

De esta manera para un proceso de oxidación de amoníaco de baja presión, el montaje de catalizador de la presente invención puede comprender una o dos gasas de catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso seguidos por materiales protectores, por ejemplo una o más gasas de captación de paladio y opcionalmente un lecho de unidades formadas de un material protector de trampa de veneno tal como lantano de grosor entre 10 y 50 mm, seguido por un lecho de unidades formadas de un catalizador de descomposición de óxido nitroso que contiene cobalto oxídico de grosor entre 25 y 100 mm. De manera similar en una planta de alta presión, puede haber menos de 15, por ejemplo 10 gasas de catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso seguidas por materiales protectores en el lecho del catalizador de descomposición de óxido nitroso que contiene cobalto oxídico. Así, por ejemplo el montaje de catalizador puede comprender 10 o menos gasas de un catalizador de oxidación de amoníaco platino o aleación de platino, una o más gasas de un

59

agarrador de paladio, opcionalmente un lecho de unidades formadas de lantano, y un lecho de unidades formadas de un catalizador perovskita de cobalto tierra rara metal mezclado. En una modalidad adicional el montaje de catalizador tiene una gasa de platino o de aleación de platino soportada sobre el lecho que contiene cobalto oxídico en la forma de una capa delgada dispuesta entre dos gasas de metal que comprenden gasas de captación basadas en paladio.

En una modalidad preferida, el montaje de catalizador comprende 10 o menos gasas de catalizador de oxidación de amoníaco platino o aleación de platino seguido por una o más gasas de agarrador de paladio que comprende <5% en peso Rh, seguido por un lecho de unidades formadas de catalizador perovskita de cobalto tierra rara metal mezclado, preferiblemente como se describió en la EP-B-0946290, de grosor entre 25 y 100 mm.

La invención se ilustra además en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1 - Ejemplo Comparativo

Se oxidó amoníaco con un aire des-enriquecido normal en un reactor de laboratorio tubular de un diámetro interno de 40 mm. Las condiciones de reacción fueron como sigue;

Presión	4,5±0,1 bara,
Proporción de flujo	7,7±0,1 m ³ /hr de una mezcla de amoniaco-aire
Composición	10,4±0,5% de NH ₃
Temp. de Precalentamiento	201±1° C
Temp. de salida	830±30° C

La combinación de catalizador comprende tres capas de 1 mm (2,026 g) de gasa de platino-rodio (Prolok 95:5 disponible de Jonson Matthey PLC) por encima de 25 mm (83,0 g) de un catalizador de Co-perovskita en la forma de glóbulos de 3 mm, preparados de acuerdo con la EP-B-0946290 que tienen la composición $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ y <25% (por átomos) del cobalto presente como óxido de cobalto libre. El proceso se monitores durante un periodo de 31 días para una eficiencia de oxidación total de la cantidad de N_2O producida.

En los días 11 y 12, N_2O adicional (100 ppm) se combinó con los gases de alimentación. Entre los días 15 y 26, el SO_2 (50 ppb) se mezcló dentro de los gases de alimentación. Los resultados, promediados para cada día, se establecen en la siguiente tabla.

Día	Eficiencia NOx (%)	N ₂ O (ppm)
1	94,1	163
5	92,8	142
10	92,2	142
11	93,6	199
12	92,8	192
15	93,5	190
19	92,9	499
25	94,2	726
26	94,0	787
30	93,1	710
31	93,1	730

Se utilizó espectrometría infrarrojo y UV-bis para medir la concentración de [NO], [NO₂], y [N₂O] en el gas de producto seco. La espectrometría infrarroja se utilizó para medir la concentración de [NH₃] en la alimentación gaseosa. La eficiencia del catalizador se calculó sobre la base del balance de nitrógeno que utiliza la siguiente fórmula: Eficiencia a NOx = {[NO] + [NO₂]} / [NH₃] con una corrección de los cambios de volumen molar en la reacción.

Bajo las mismas condiciones de los días 1 a 10, utilizando solo 6 capas de gasa de platino rodio, la cantidad promedio de óxido nitroso producido fue ca. 1600 ppm con una eficiencia de NOx comparable.

Para los días 11 y 12, aunque se agregaron 100 ppm de N_2O , se observó un incremento de solamente ca 50 ppm en los gases de escape demostrando la alta capacidad para descomponer óxido nitroso del catalizador de Co-perovskita. Sin embargo, cuando se agregaron 50 ppb de SO_2 a la alimentación la concentración de N_2O que deja el lecho de catalizador se eleva de ca. 190 ppm a 700-800 ppm durante un periodo de 10 días. Esto es consistente con un modelo de envenenamiento con azufre en el cual se pierde el área de superficie activa. Así a pesar de la presencia del catalizador de oxidación de platino amoniaco, el catalizador de eliminación de N_2O perovskita cobalto en la ausencia de un material protector bajo estas condiciones pierde su efectividad si los compuestos de azufre están presentes en el gas de alimentación.

Ejemplo 2

Utilizando el mismo equipo y bajo las mismas condiciones del Ejemplo 1, el amoniaco se oxidó con un aire des-enriquecido normal utilizando dos diferentes montajes de catalizador.

a) El primer montaje de catalizador comprende cuatro capas (3,252 g) de gasa de platino-rodio de alambre de 60 micrones (Prolok 95:5 disponible de Jonson Matthey PLC) por encima de un conjunto de gasas de captación, que comprende dos (2,839

g) gasas de paladio 95% - níquel 5% alternadas entre tres gasas de soporte de acero inoxidable, a su vez por encima de 50 mm (133,7) de catalizador de Co-perovskita en la forma de glóbulos de 3 mm, preparados de acuerdo con la EP-B-0946290 que tiene la composición $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$.

b) Para comparación un segundo montaje de catalizador comprendido de cuatro capas (3,417 g) de gasa de platino-rodio de un alambre de 60 micrones (Prolok 95:5 disponible de Jonson Matthey PLC) por encima de 50 mm (134,0 g) de un catalizador de Co-perovskita en la forma de glóbulos de 3 mm, preparados de acuerdo a la EP-B-0946290 que tiene la composición $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$, a su vez por encima del conjunto de gasas de captación, que comprende dos gasas de paladio 95% - níquel 5% (2,040 g) alternadas entre tres gasas de soporte de acero inoxidable.

El proceso fue monitoreado durante un periodo de 31 días para una eficiencia de oxidación total y la cantidad de N_2O producida. Los resultados, promediados para cada día, se establecen en la siguiente tabla.

64

Día	Ejemplo 2a		Ejemplo 2b (Comparativo)	
	Eficiencia NOx (%)	N ₂ O (ppm)	Eficiencia NOx (%)	N ₂ O (ppm)
4	89,7	344	91,3	685
6	90,8	206	92,1	584
9	90,5	136	91,5	570
10	89,2	132	89,3	510
13	90,5	139	91,4	514
29	92,1	119	92,1	378
30	93,1	101	91,1	376
31	91,0	78	91,1	320

Los resultados muestran niveles extremadamente bajos de N₂O para la presente invención comparados con las 6 capas de platino solo y también sorprendentemente demuestran la efectividad del montaje reivindicado sobre uno en el cual la gasa de captación está inmediatamente por debajo del catalizador de perovskita cobalto.

Ejemplo 3

Se oxidó amoníaco sobre diferentes disposiciones de catalizador utilizando una mezcla de oxígeno 10,5%: argón 1,0%: helio 88,5% en un reactor de tubular de laboratorio con un diámetro interno de 25 mm. Las condiciones de reacción fueron como sigue:

65

Presión	ambiente,	con	una
	contrapresión de 0,05 barg		
Proporción de flujo (total)	36,84	litros	min ⁻¹
	(normalizado a NTP)		
Composición	5,0% NH ₃		
Temp. de precalentamiento	415° C		
Temp. de salida	850° C		

Las composiciones de los gases del producto (NO/NO₂, N₂O y N₂), se determinaron mediante un espectrómetro de masa con Ar utilizado como un estándar internacional en el gas portador de helio. La selectividad del catalizador hacia cada uno de los productos detectados se calculó sobre la base del balance de nitrógeno que utiliza las siguientes fórmulas:

$$\text{Selectividad a NO} = [\text{NO}] / \{ 2 * ([\text{N}_2] + [\text{N}_2\text{O}]) + [\text{NO}] \}$$

$$\text{Selectividad a N}_2\text{O} = 2 * [\text{N}_2\text{O}] / \{ (2 * ([\text{N}_2] + [\text{N}_2\text{O}]) + [\text{NO}]) \}$$

$$\text{Selectividad a N}_2 = 2 * [\text{N}_2] / \{ (2 * ([\text{N}_2] + [\text{N}_2\text{O}]) + [\text{NO}]) \}$$

En donde [NO], [N₂] y [N₂O] representan las concentraciones de óxido nítrico, nitrógeno y óxido nitroso respectivamente en el gas producto.

Las disposiciones de catalizador ubicadas en el reactor comprenden:

- a) una capa simple de 0,5 mm (0,35 g) de una gasa de platino-rodio de 60 μm (Prolok 95:5 disponible de Johnson Matthey plc) por encima de 2 capas (0,75 g) de una gasa de paladio-níquel 95:5 por encima de 20 mm (20,42 g) de catalizador de Co-perovskita y en la forma de glóbulos cilíndricos de 3 mm, preparados de acuerdo al EP-B-0946290 que tiene la composición $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ y <25% (por átomos) del cobalto presente como óxidos de cobalto libres, o
- b) una capa simple de 0,5 mm (0,35 g) de una gasa de platino-rodio de 60 μm (Prolok 95:5 disponible de Johnson Matthey plc) por encima de 2 capas (0,75 g) de una gasa de paladio-níquel 95:5 por encima de 20 mm (13,61 g) de aluminato de cobre (CuAl_2O_4) en la forma de glóbulos cilíndricos de 3 mm pre-encendidos a 900° C durante 6 h, o
- c) una capa simple de 0,5 mm (0,35 g) de una gasa de platino-rodio de 60 μm (Prolok 95:5 disponible de Johnson Matthey plc) por encima de 15 mm (15,04 g) de un lecho protector de lantano (La_2O_3) en la forma de

glóbulos cilíndricos de 3 mm por encima de 20 mm (21,12 g) de un catalizador de Co-perovskita en la forma de glóbulos cilíndricos de 3mm preparados de acuerdo al EP-B-0946290 que tiene la composición de $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ y >25% (por átomos) del cobalto presente como óxidos de cobalto libre.

El proceso se monitores durante 5 horas para el 3a y el 3b y 8,5 horas para el 3c. Los resultados obtenidos bajo las condiciones de régimen estacionario se establecen en la siguiente tabla:

Ejemplo	Temperatura Catalizador (° C)	Selectividad NO (%)	Selectividad N ₂ O (%)	Selectividad N ₂ (%)
3a	856	95,5	1,13	3,3
3b	815	95,5	1,27	3,3
3c	864	93,1	1,31	5,6

3 capas de gasa de platino-rodio en el mismo equipo bajo condiciones similares dieron una selectividad de N₂O de 3,9% (con una selectividad NO del 90%). Además la combinación de gasa de una capa de platino-rodio sobre la parte superior de perovskita de cobalto de 20 mm en la ausencia de cualquier capa protectora dio una selectividad de N₂O de 1,95-2,3% (con

una selectividad NO de 92-94%). Estos resultados muestran el beneficio de la combinación del material protector y el catalizador de eliminación de óxido nitroso de la presente invención sobre los montajes de catalizador donde ellos son omitidos.

Ejemplo 4

Se oxidó amoniaco con un aire des-enriquecido normal en un reactor tubular de laboratorio de diámetro interno 28 mm. Las condiciones de reacción fueron como sigue:

Proporción de flujo $3,3 \pm 0,1 \text{ m}^3/\text{hr}$ de una mezcla de aire-amoniaco

Composición $10,5 \pm 0,3\% \text{ NH}_3$,

La presión, precalentamiento y temperaturas de salida variaron y son dadas en la tabla que sigue.

Se utilizó un espectrómetro de masa para analizar la composición de NO, NO₂ y N₂O en el gas producto, con Ar utilizado como un estándar interno. Se utilizó espectrometría infrarroja para medir la concentración [NH₃] en la alimentación gaseosa. La eficiencia del catalizador se calculó sobre la base del balance de nitrógeno que utiliza la siguiente fórmula: Eficiencia de NO_x = {[NO]+[NO₂]}/[NH₃] con

una corrección para los cambios de volumen molar en la reacción que utiliza Ar como un estándar interno.

Las disposiciones de catalizador ubicadas en el reactor comprenden:

- a) una capa simple (0,54 g) de una gasa de platino-rodio de 76 μm (Nitrolok 95:5, disponible de Johnson Matthey plc) por encima de dos capas de gasa de paladio-níquel 95:5 (0,95 g) por encima de 24 mm (14,9 g) de Rodio 0,5% sobre alúmina en la forma de glóbulos cilíndricos de 3 mm, o
- b) una repetición del Ejemplo 4a utilizando 3 capas (1,53 g) de gasa de platino-rodio, o
- c) una capa simple (0,46 g) de una gasa de platino-rodio de 76 μm (Nitrolok 95:5, disponible de Johnson Matthey plc) por encima de 3 capas (1,21 g) de una gasa de captación de Pt:Rh:Pd 81:3:16 de 76 μm por encima de 50 mm (67,8 g) de un catalizador de Co-perovskita en la forma de glóbulos de 3 mm, preparado de acuerdo con la EP-B-0946290 que tiene la composición $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ y <25% (por átomos) del cobalto presente como óxidos de cobalto libre, o

d) una capa simple (0,56 g) de una gasa de platino-rodio de 76 μm (Nitrolok 95:5, disponible de Johnson Matthey plc) por encima de 3 capas (1,18 g) de una gasa de captación de Pt:Rh:Pd 55:1:44 de 76 μm por encima de 50 mm (74,4 g) de un catalizador de Co-perovskita en la forma de glóbulos de 3 mm, preparado de acuerdo con la EP-B-0946290 que tiene la composición $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{CoO}_3$ y <25% (por átomos) del cobalto presente como óxidos de cobalto libre.

Los ensayos fueron desarrollados durante 7-22 horas. Los resultados obtenidos bajo condiciones de estado estacionario se establecen en la siguiente tabla:

Ejemplo	Presión (bara)	Temp. de Precalent. (° C)	Temp. de Salida (° C)	Eficiencia NOx (%)	Producción N ₂ O (ppm)
4a	5,6	203	865	84,9	1151
4b	5,5	203	847	89,0	1051
4c	5,0	203	820	89,6	100
4d	5,0	173	866	86,2	179

En comparación, en el mismo equipo bajo condiciones similares, 4 capas de gasa de platino-rodio produjeron 2345

71

ppm de N_2O (a una eficiencia de 90,0%). Adicionalmente, 50 mm de perovskita de cobalto bajo 2 capas de gasa de platino rodio en la ausencia de captación de Pd produjeron 232 ppm de N_2O (a una eficiencia de 83,9%). De esta manera se puede ver en los Ejemplos 4c y 4d que la captación de Pd que contiene rodio en combinación con la gasa de platino-rodio y el catalizador de descomposición de óxido nitroso de perovskita de cobalto suministran una combinación particularmente efectiva tanto en términos de mayor eficiencia como de producción de N_2O menor.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la oxidación de amoniaco, que incluye el proceso Andrussow, en donde una mezcla que comprende aire y amoniaco es puesta en contacto con un catalizador de oxidación de amoniaco de metal precioso y la mezcla de gas resultante se pone en contacto con un catalizador efectivo para la descomposición de óxido nitroso, caracterizado porque antes de poner en contacto la mezcla de gas con el catalizador efectivo para la descomposición de óxido nitroso, la mezcla de gas es puesta en contacto con un material protector.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el catalizador de oxidación de amoniaco de metal precioso comprende una o más gasas de platino o una aleación de platino en forma filamentosa elemental.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2 en donde el material protector comprende un material basado en paladio.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3 en donde el material de paladio comprende <5% en peso de rodio (Rh).
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde el material protector comprende un material refractario inerte.
6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde el material protector comprende un óxido o un óxido mezclado de uno o más de lantano (La), gadolinio (Gd), cerio (Ce), itrio (Y) e iterbio (Yb).
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde el catalizador efectivo para la descomposición de un óxido nitroso es un catalizador de Rh soportado o un óxido de metal puro o mezclado soportado o no soportado de uno o más de Co, Mn, Fe, Cu, Cr y Ni.
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde el catalizador efectivo para la descomposición del óxido nitroso es un catalizador de oxidación de amoníaco efectivo.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8 en donde el catalizador efectivo para la descomposición de óxido nitroso comprende óxidos de (a) por lo menos un elemento Vv seleccionado de cerio y praseodimio y por lo menos un elemento Vn seleccionado de tierras raras de valencia no variable e itrio, y (b) cobalto, dicho cobalto y los elementos Vv y Vn están en tales proporciones que (elemento Vv más el elemento Vn) la proporción a cobalto atómico está en el rango de 0,8 a 1,2, al menos algunos de dichos óxidos están presentes como una fase de óxido mezclada con menos del 30% del cobalto (por átomos) estando presentes como óxidos de cobalto libre.
10. Un montaje de catalizador adecuado para la oxidación de amoníaco, que incluye el proceso Andrussov, que comprende un catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso, un material protector y un catalizador de descomposición de óxido nitroso.
11. Un montaje de catalizador de acuerdo con la reivindicación 10 que comprende un catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso en la forma de una o más gasas o soportado sobre un soporte

75

refractario de metal o inerte, un material protector en la forma de un recubrimiento sobre el catalizador de metal precioso, fibras, un panel, una espuma, o un lecho de partículas o unidades formadas, y un catalizador efectivo para la descomposición de óxido nitroso en la forma de un recubrimiento sobre el catalizador de metal precioso, fibras, un panel, una espuma, un lecho de partículas o unidades formadas.

12. Un montaje de catalizador de acuerdo con la reivindicación 11 en donde el montaje de catalizador comprende una o más gasas de un catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso, una o más gasas de captación basadas en paladio, opcionalmente un lecho que comprende unidades formadas de un material protector de trampa de veneno, y un catalizador de descomposición de óxido nitroso.

13. Un montaje de catalizador de acuerdo con la reivindicación 11 en donde el montaje de catalizador comprende una almohadilla tejida que comprende filamentos de un catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso y filamentos de un material protector basado en paladio sobre un panel, espuma o

lecho de unidades formadas de un catalizador de descomposición de óxido nitroso.

14. Un montaje de catalizador de acuerdo con la reivindicación 11 en donde el material protector comprende un recubrimiento sobre el catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso o unidades formadas mantenidas en una capa entre un catalizador de metal precioso y el catalizador de descomposición de óxido nitroso.
15. Un montaje de catalizador de acuerdo con la reivindicación 11 en donde el montaje de catalizador comprende una o más gasas de un catalizador de oxidación de amoníaco de metal precioso y un panel, espuma o lecho de unidades formadas de un catalizador de descomposición de óxido nitroso que tiene soportado sobre éste un recubrimiento lavado de un material protector de trampa de veneno.
16. Un montaje de catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15 en donde una o más gasas de captación basadas en paladio adicionales se suministran después del catalizador de descomposición de óxido nitroso.

17. El uso de un montaje de catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16 en un proceso de oxidación de amoníaco de longitud de campaña extendida, por medio del cual se reduce la producción de óxido nitroso agregado.
18. El uso de acuerdo con la reivindicación 17 en donde la producción de óxido nitroso está por debajo de 1600 ppm.
19. El uso de acuerdo con la reivindicación 17 o la reivindicación 18 en donde la longitud de campaña se extiende 10% o más.

CORRECTED VERSION

78

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
11 November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/096703 A3

(51) International Patent Classification⁷: C01B 21/26,
B01J 35/00, 23/40, 23/89, 23/83, C01C 3/02

(21) International Application Number:
PCT/GB2004/001785

(22) International Filing Date: 27 April 2004 (27.04.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0309747.4 29 April 2003 (29.04.2003) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): JOHN-
SON MATTHEY PLC [GB/GB]; 2-4 Cockspur Street,
Trafalgar Square, London SW1Y 5BQ (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): AXON, Sean,
Alexander [GB/GB]; 8 Ettersgill Close, Eaglescliffe,
Cleveland TS16 0GJ (GB). COUPLAND, Duncan,
Roy [GB/GB]; 68 Warren Wood Drive, High Wycombe,
Buckinghamshire HP11 1EA (GB). FOY, James, Richard
[GB/GB]; 23 Rainham Close, Ingleby Barwick, Stockton
on Tees, Cleveland TS17 0XR (GB). RIDLAND, John
[GB/GB]; 12 Oatlands Way, Durham, County Durham
DH1 5GL (GB). WISHART, Ian, Carmichael [GB/GB];
Bagpuize House, Baker Street, Aston Tirrold, Oxfordshire
OX11 9DD (GB).

(74) Agents: GIBSON, Sara, Hillary, Margaret et al.; Intel-
lectual Property Department, Johnson Matthey Catalysts,
P.O. Box 1 Belasis Avenue, Billingham, Cleveland TS23
1LB (GB).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
20 January 2005

(48) Date of publication of this corrected version:
17 March 2005

(15) Information about Correction:
see PCT Gazette No. 11/2005 of 17 March 2005, Section II

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2004/096703 A3

(54) Title: AMMONIA OXIDATION PROCESS

(57) Abstract: A process for the oxidation of ammonia, including the Andrussov process is described, wherein a mixture comprising air and ammonia is contacted with a precious metal ammonia oxidation catalyst and the resultant gas mixture contacted with a catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide, characterised in that prior to contacting the gas mixture with the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide, the gas mixture is contacted with a guard material. The guard material protects the nitrous oxide decomposition catalyst from deposition of precious metal and/or catalyst poisoning. In a preferred embodiment the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide also functions as an ammonia oxidation catalyst.

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
TRANSMITTAL OF COPY OF INTERNATIONAL
APPLICATION AS PUBLISHED OR REPUBLISHED

To:

GIBSON, Sara, Hillary, Margaret
Intellectual Property Department
Johnson Matthey Catalysts
P.O. Box 1 Belasis Avenue
Billingham
Cleveland TS23 1LB
ROYAUME-UNI

Received By
Johnson Matthey p.l.c.

24 MAR 2005

SHMG/JR/SH

Date of mailing (day/month/year)
17 March 2005 (17.03.2005)

Applicant's or agent's file reference
SYN 60013/WO

IMPORTANT NOTICE

International application No.
PCT/GB2004/001785

International filing date (day/month/year)
27 April 2004 (27.04.2004)

Priority date (day/month/year)
29 April 2003 (29.04.2003)

Applicant

JOHNSON MATTHEY PLC et al

The International Bureau transmits herewith the following documents:

- ☐ copy of the international application as published by the International Bureau on under No. WO
- ☒ copy of international application as republished by the International Bureau on 17 March 2005 (17.03.2005) under No. WO 2004/096703
For an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15), (48) or (88) (as the case may be) on the front page of the attached document.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Nora Lindner

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Facsimile No. +41 22 338 89 65

Form PCT/IB/311 (January 2004)

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

80

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
TRANSMITTAL OF COPY OF INTERNATIONAL
APPLICATION AS PUBLISHED OR REPUBLISHED

To:

GIBSON Sara Hillary Margaret
Intellectual Property Department
Johnson Matthey Catalysts
P.O. Box 1 Belasis Avenue
Billingham
Cleveland TS23 1LB
ROYAUME-UNI

1 JAN 2005

Date of mailing (day/month/year)
20 January 2005 (20.01.2005)

Applicant's or agent's file reference
SYN 60013/WO

IMPORTANT NOTICE

International application No.
PCT/GB2004/001785

International filing date (day/month/year)
27 April 2004 (27.04.2004)

Priority date (day/month/year)
29 April 2003 (29.04.2003)

Applicant

JOHNSON MATTEY PLC et al

The International Bureau transmits herewith the following documents:

- ☐ copy of the international application as published by the International Bureau on under No. WO
- ☒ copy of international application as republished by the International Bureau on 20 January 2005 (20.01.2005) under No. WO 2004/096703
- For an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15), (48) or (88) (as the case may be) on the front page of the attached document.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Nora Lindner

Facsimile No.+41 22 740 14 35

Facsimile No.+41 22 338 89 65

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
11 November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/096703 A3

(51) International Patent Classification⁷: C01B 21/26.
B01J 35/00, 23/40, 23/89, 23/83, C01C 3/02

(21) International Application Number:
PCT/GB2004/001785

(22) International Filing Date: 27 April 2004 (27.04.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0309747.4 29 April 2003 (29.04.2003) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): JOHN-
SON MATTEY PLC [GB/GB]; 2-4 Cockspur Street,
Trafalgar Square, London SW1Y 5BQ (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): AXON, Sean,
Alexander [GB/GB]; 8 Ettersgill Close, Eaglescliffe,
Cleveland TS16 0GJ (GB). COUPLAND, Duncan,
Roy [GB/GB]; 68 Warren Wood Drive, High Wycombe,
Buckinghamshire HP11 1EA (GB). FOX, James, Richard
[GB/GB]; 23 Rainham Close, Ingleby Barwick, Stockton
on Tees, Cleveland TS17 0XR (GB). RIDLAND, John
[GB/GB]; 12 Oatlands Way, Durham, County Durham
DH1 5GL (GB). WISHART, Ian, Carmichael [GB/GB];
Bagpuize House, Baker Street, Aston Tirrold, Oxfordshire
OX11 9DD (GB).

(74) Agents: GIBSON, Sara, Hillary, Margaret et al.; Intel-
lectual Property Department, Johnson Matthey Catalysts,
P.O. Box 1 Belasis Avenu, Billingham, Cleveland TS23
1LB (GB).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

(88) Date of publication of the international search report:
20 January 2005

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2004/096703 A3

(54) Title: AMMONIA OXIDATION PROCESS

(57) Abstract: A process for the oxidation of ammonia, including the Andrussov process is described, wherein a mixture comprising air and ammonia is contacted with a precious metal ammonia oxidation catalyst and the resultant gas mixture contacted with a catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide, characterised in that prior to contacting the gas mixture with the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide, the gas mixture is contacted with a guard material. The guard material protects the nitrous oxide decomposition catalyst from deposition of precious metal and/or catalyst poisoning. In a preferred embodiment the catalyst effective for the decomposition of nitrous oxide also functions as an ammonia oxidation catalyst.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/GB2004/001785

82

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B21/26 B01J35/00 B01J23/40 B01J23/89 B01J23/83
C01C3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01B B01J C01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/55621 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 4 November 1999 (1999-11-04)	1-3, 7, 10-12, 17-19
Y	page 4, paragraph 2; claims	9, 13-16
X	US 5 478 549 A (T.A. KOCH) 26 December 1995 (1995-12-26)	1-3, 5, 6, 10-12, 17
Y	claims	9, 13-16
X	WO 01/87771 A (W.C. HERAEUS GMBH & CO. KG) 22 November 2001 (2001-11-22)	1-4, 8, 10-12, 17-19
Y	claims	9, 13-16
A	EP 0 611 041 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 17 August 1994 (1994-08-17) claims	1-4, 10, 17
	-/--	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2004

Date of mailing of the international search report

11/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schut, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/GB2004/001785

83

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0151415	A		WO 0151415 A1	19-07-2001
			EP 1261547 A1	04-12-2002
			HU 0204236 A2	28-04-2003
			NO 20023340 A	27-08-2002
			PL 356211 A1	28-06-2004
			US 2004105803 A1	03-06-2004
			ZA 200205466 A	29-09-2003
WO 9907638	A	18-02-1999	DE 19805202 A1	18-02-1999
			AT 265391 T	15-05-2004
			AU 9341798 A	01-03-1999
			CA 2300445 A1	18-02-1999
			DE 19881244 D2	18-01-2001
			DE 59811293 D1	03-06-2004
			DK 1001910 T3	01-06-2004
			WO 9907638 A1	18-02-1999
			EP 1001910 A1	24-05-2000
			NO 20000691 A	09-03-2000
			US 6534029 B1	18-03-2003
WO 0111094	A	15-02-2001	AU 6761100 A	05-03-2001
			WO 0111094 A1	15-02-2001
US 4774069	A	27-09-1988	AT 62024 T	15-04-1991
			BR 8602995 A	17-02-1987
			CA 1274065 A1	18-09-1990
			DE 3678344 D1	02-05-1991
			EP 0207694 A2	07-01-1987
			FI 862707 A	29-12-1986
			IN 167662 A1	01-12-1990
			JP 62017010 A	26-01-1987
			NO 862610 A	29-12-1986
WO 03011448	A	13-02-2003	BR 0211495 A	17-08-2004
			CA 2454933 A1	13-02-2003
			EP 1412074 A1	28-04-2004
			WO 03011448 A1	13-02-2003
WO 9828073	A	02-07-1998	AT 206638 T	15-10-2001
			AU 728877 B2	18-01-2001
			AU 5061298 A	17-07-1998
			BR 9713757 A	01-02-2000
			CA 2272750 A1	02-07-1998
			CN 1240371 A ,B	05-01-2000
			CZ 9902192 A3	12-01-2000
			DE 69707303 D1	15-11-2001
			DE 69707303 T2	25-04-2002
			DK 946290 T3	19-11-2001
			EP 0946290 A1	06-10-1999
			ES 2165033 T3	01-03-2002
			WO 9828073 A1	02-07-1998
			GR 3036863 T3	31-01-2002
			JP 2001506920 T	29-05-2001
			NO 993000 A	18-06-1999
			PL 334099 A1	31-01-2000
			PT 946290 T	30-01-2002
			RU 2185322 C2	20-07-2002
			ZA 9710605 A	22-06-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No
PCT/GB2004/001785

84

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9955621	A	04-11-1999	DE 19819882 A1	28-10-1999
			AU 756630 B2	16-01-2003
			AU 4030799 A	16-11-1999
			CA 2329871 A1	04-11-1999
			DE 59901861 D1	01-08-2002
			WO 9955621 A1	04-11-1999
			EP 1076634 A1	21-02-2001
			ES 2178439 T3	16-12-2002
			JP 2002512934 T	08-05-2002
			US 6743404 B1	01-06-2004
US 5478549	A	26-12-1995	NONE	
WO 0187771	A	22-11-2001	AU 767406 B2	06-11-2003
			AU 6593801 A	26-11-2001
			BR 0106434 A	16-04-2002
			CA 2374950 A1	22-11-2001
			CN 1380874 T	20-11-2002
			CZ 20020103 A3	12-06-2002
			WO 0187771 A1	22-11-2001
			EP 1284927 A1	26-02-2003
			JP 2003533351 T	11-11-2003
			MX PA01012930 A	31-07-2002
			NO 20020122 A	28-02-2002
			PL 351821 A1	16-06-2003
			RU 2205151 C1	27-05-2003
			US 2003124046 A1	03-07-2003
			ZA 200200296 A	29-04-2003
EP 0611041	A	17-08-1994	AT 179460 T	15-05-1999
			BR 9400476 A	27-09-1994
			DE 69418072 D1	02-06-1999
			DE 69418072 T2	24-02-2000
			EP 0611041 A1	17-08-1994
			ES 2133482 T3	16-09-1999
			JP 6256865 A	13-09-1994
			NO 940423 A	10-08-1994
WO 0013789	A	16-03-2000	DE 19841740 A1	16-03-2000
			AU 5857199 A	27-03-2000
			BR 9912871 A	16-10-2001
			WO 0013789 A1	16-03-2000
			EP 1113873 A1	11-07-2001
			RU 2221642 C2	20-01-2004
			US 2004179986 A1	16-09-2004
WO 9964352	A	16-12-1999	AU 3838799 A	30-12-1999
			WO 9964352 A1	16-12-1999
WO 0151415	A	19-07-2001	DE 10001540 A1	02-08-2001
			AT 262485 T	15-04-2004
			AU 775254 B2	22-07-2004
			AU 2514101 A	24-07-2001
			CA 2397274 A1	19-07-2001
			CN 1395542 T	05-02-2003
			CZ 20022434 A3	14-05-2003
			DE 50101768 D1	29-04-2004
			DK 1261547 T3	05-07-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ional Application No
FCI/GB2004/001785

85

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00/13789 A (PORZELLANWERK KLOSTER VEILSDORF GMBH ET AL.) 16 March 2000 (2000-03-16) page 2; claims	1,10, 13-17
Y	WO 99/64352 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 16 December 1999 (1999-12-16) cited in the application claims	1,10, 13-17
Y	WO 01/51415 A (KRUPP UHDE GMBH) 19 July 2001 (2001-07-19) claims	1,10, 13-17
Y	WO 99/07638 A (L. & C. STEINMÜLLER GMBH) 18 February 1999 (1999-02-18) cited in the application claims	1,10, 13-17
A	WO 01/11094 A (ENGELHARD CORPORATION) 15 February 2001 (2001-02-15) claims	1,10,17
A	US 4 774 069 A (J.R. HANDLEY) 27 September 1988 (1988-09-27) claims	1,10,17
A	WO 03/011448 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 13 February 2003 (2003-02-13) claims	5,6
Y	WO 98/28073 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 2 July 1998 (1998-07-02) claims	9
Y	& EP 0 946 290 A 6 October 1999 (1999-10-06) cited in the application	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No
PCT/GB2004/001785

86

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0946290	A	06-10-1999	
		AT 206638 T	15-10-2001
		AU 728877 B2	18-01-2001
		AU 5061298 A	17-07-1998
		BR 9713757 A	01-02-2000
		CA 2272750 A1	02-07-1998
		DE 69707303 D1	15-11-2001
		DE 69707303 T2	25-04-2002
		DK 946290 T3	19-11-2001
		EP 0946290 A1	06-10-1999
		GR 3036863 T3	31-01-2002
		JP 2001506920 T	29-05-2001
		NO 993000 A	18-06-1999
		PL 334099 A1	31-01-2000
		CN 1240371 A B	05-01-2000
		CZ 9902192 A3	12-01-2000
		ES 2165033 T3	01-03-2002
		WO 9828073 A1	02-07-1998
		PT 946290 T	30-01-2002
		RU 2185322 C2	20-07-2002
		ZA 9710605 A	22-06-1998

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

4-1-1-2005

PCT

**COMMUNICATION IN CASES FOR WHICH
NO OTHER FORM IS APPLICABLE**

To:

GIBSON, Sara, Hillary, Margaret
Intellectual Property Department
Johnson Matthey Catalysts
P.O. Box 1 Belasis Avenue
Biltingham
Cleveland TS23 1LB
ROYAUME-UNI

87

Date of mailing (day/month/year) 03 February 2005 (03.02.2005)	
Applicant's or agent's file reference SYN 60013/WO	REPLY DUE see paragraph 1 below
International application No. PCT/GB2004/001785 ✓	International filing date (day/month/year) 27 April 2004 (27.04.2004) ✓
Applicant JOHNSON MATTHEY PLC	

1. ☐ REPLY DUE within _____ months/days from the above date of mailing
- ☒ NO REPLY DUE, however, see below
- ☒ IMPORTANT COMMUNICATION
- ☐ INFORMATION ONLY

2. COMMUNICATION:

It has been brought to the attention of the International Bureau that in respect of the above-identified application, the international publication WO 2004/096703 published on 11 November 2004 (11.11.2004) incorrectly indicated, under (71), the name of the first applicant as JOHNSON MATTEY PLC.

The correct name should read : "**JOHNSON MATTHEY PLC**".

The International Bureau shall publish a correction in Section II of the PCT Gazette and a correct front page of the corresponding PCT pamphlet as soon as possible.

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office (RO/GB) and to all the designated Offices concerned.

Thank you,

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Abderrezak SMAHI
Facsimile No. (41-22) 338.89.65	Telephone No. (41-22) 338.80.21

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

GIBSON, Sara, Hillary, Margaret
Intellectual Property Department
Johnson Matthey Catalysts
P.O. Box 1 Belasis Avenue
Billingham
Cleveland TS23 1LB
United Kingdom

Date of mailing (day/month/year) 03 February 2005 (03.02.2005)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference SYN 60013/WO	International application No. PCT/GB2004/001785

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

JOHNSON MATTHEY PLC (for all designated States except US)
AXON, Sean, Alexander et al (for US)

International filing date : 27 April 2004 (27.04.2004)
Priority date(s) claimed : 29 April 2003 (29.04.2003)
Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 24 May 2004 (24.05.2004)
List of designated Offices :

AP : BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW
EA : AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
EP : AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR
OA : BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG
National : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

CORRECTED
VERSION

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.89.65	Authorized officer: Abderrezak SMAHI Telephone No. (41-22) 338 8021
--	---

Continuation of Form PCT/IB/301

NOTIFICATION OF RECEIPT OF RECORD COPY

89

Date of mailing (day/month/year) 03 February 2005 (03.02.2005)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference SYN 60013/WO	International application No. PCT/GB2004/001785

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase - see updated important information (as of April 2002)
- ☐ requirements regarding priority documents (if applicable)

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated on the cover sheet of this Notification by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by Articles 22 and 39 and the applicable national laws. In addition, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is the applicant's responsibility to ensure the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

The applicable time limit for entering the national phase will, subject to what is said in the following paragraph, be **30 MONTHS** from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of 19 months from the priority date (see Article 39(1)), but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see PCT Gazette No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the PCT Newsletter, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, time limits other than the 30-month time limit will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For regular updates on the applicable time limits (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the PCT Gazette ("Section IV" part published on a weekly basis), to the PCT Newsletter (on a monthly basis) and to the relevant National Chapters in Volume II of the PCT Applicant's Guide (the paper version of which is updated usually twice a year and the Internet version of which is updated usually on a weekly basis). Finally, a cumulative table of all applicable time limits for entering the national phase is available from WIPO's Internet site, via links from various pages the site including those of the Gazette, Newsletter and Guide, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in the PCT Applicant's Guide, Volume I/A, Chapter IX. Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within the time limit which is reasonable under the circumstances (Rule 17.1(c)).

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit (and all other PCT time limits) is the filing date of the earliest application whose priority is claimed (Article 2(xi)(b)).

PATENT COOPERATION TREATY

91

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

GIBSON, Sara, Hillary, Margaret
Intellectual Property Department
Johnson Matthey Catalysts
P.O. Box 1 Belasis Avenue
Billingham
Cleveland TS23 1LB
United Kingdom

Date of mailing (day/month/year)

03 February 2005 (03.02.2005)

Applicant's or agent's file reference

SYN 60013/WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/GB2004/001785

International filing date (day/month/year)

27 April 2004 (27.04.2004)

International publication date (day/month/year)

11 November 2004 (11.11.2004)

Priority date (day/month/year)

29 April 2003 (29.04.2003)

Applicant

JOHNSON MATTHEY PLC et al

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date

Priority application No.

Country or regional Office
or PCT receiving OfficeDate of receipt
of priority document

29 April 2003 (29.04.2003)

0309747.4

GB

14 June 2004 (14.06.2004)

CORRECTED
VERSIONThe International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Abderrezak SMAHI

Facsimile No. (41-22) 338.89.65

Telephone No. (41-22) 338 8021

006590049

Form PCT/IB/304 (January 2004)

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

92

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION See paragraph 2 below

International application No.
PCT/GB2004/001785

International filing date (day/month/year)
27.04.2004

Priority date (day/month/year)
29.04.2003

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C01B21/26, B01J35/00, B01J23/40, B01J23/89, B01J23/83, C01C3/02

Applicant
JOHNSON MATTHEY PLC

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of three months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA



European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl
Fax. +31 70 340 - 3016

Authorized Officer

Schut, R

Telephone No. +31 70 340-3293



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/GB2004/001785

93

Box No. 1 Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
☐ a sequence listing
☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
☐ in written format
☐ in computer readable form
 - c. time of filing/furnishing:
☐ contained in the international application as filed.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

94

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	9,13-16
	No: Claims	1-8,10-12,17-19
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-19
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-19
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Re Item V

The following documents are referred to in this communication:

- D1: WO 99/55621 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 4 November 1999
- D2: US-A-5 478 549 (T.A. KOCH) 26 December 1995 (1995-12-26)
- D3: WO 01/87771 A (W.C. HERAEUS GMBH & CO. KG) 22 November 2001
- D4: EP-A-0 611 041 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 17 August 1994 (1994-08-17)
- D5: WO 00/13789 A (PORZELLANWERK KLOSTER VEILSDORF GMBH ET AL.) 16 March 2000 (2000-03-16)
- D6: WO 99/64352 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 16 December 1999 (1999-12-16)
- D7: WO 01/51415 A (KRUPP UHDE GMBH) 19 July 2001 (2001-07-19)
- D8: WO 99/07638 A (L. & C. STEINMÜLLER GMBH) 18 February 1999 (1999-02-18)
- D9: WO 01/11094 A (ENGELHARD CORPORATION) 15 February 2001 (2001-02-15)
- D10: US-A-4 774 069 (J.R. HANDLEY) 27 September 1988 (1988-09-27)
- D11: WO 03/011448 A (JOHNSON MATTHEY PLC) 13 February 2003
- D12: WO 98/28073 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 2 July 1998

1) Novelty

1a) Independent claims 1, 10 and 17

1a1) D1 (see D1; claim 1) and D2 (see D2; claim 1) disclose a process for the oxidation of ammonia, wherein a mixture of ammonia and oxygen is passed through a precious metal ammonia catalyst, a precious metal getter gauze (i.e., a guard material) and a N₂O decomposition catalyst.

The subject of independent claims 1, 10 and 17 is therefore not novel in view of D1 and D2 (Art.33(2) PCT).

1a2) The subject matter of claims 1, 10 and 17 also appears to be anticipated by D3 (see D3; claim 4 and page 3). D3 discloses a process for the oxidation of ammonia, wherein a mixture of ammonia and oxygen is passed through a first platinum-rhodium gauze, a third gauze (which might act as a precious metal getter) and a second palladium-rhodium-platinum gauze. The amount of generated N₂O is drastically reduced. The second gauze therefore can be seen to act as a N₂O decomposition catalyst. This appears to be supported by D4 (see D4; claim 1).

1b) Dependent claims

1b1) The subject matter of dependent claims 2, 3, 7, 11, 12, 18 and 19 is known from D1 (see D1; page 3, lines 10-27 and examples 1 and 2) and is therefore not novel (Art.33(2) PCT).

1b2) The subject matter of dependent claims 2, 3, 5, 6, 11 and 12 is known from D2 (see D2; claims 1, 5 and 14 and col. 2, lines 16-19).

1b3) The subject matter of dependent claims 2 - 4, 8, 11, 12, 18 and 19 is known from D3 (see D3; claim 2 and pages 4 and 5).

2) Inventive step

2a) Independent claims 1, 10 and 17

2a1) D5 (see D5; page 2), D6 (see D6; claim 1 and page 2, lines 18-25), D7 (see D7; claim 1) and D8 (see D8; claim 1) disclose a process for the oxidation of ammonia, wherein a mixture of oxygen and ammonia is passed through a precious noble metal catalyst and a N_2O decomposition catalyst. A guard material has not been disclosed in those prior art documents.

2a2) Guard materials are known from D9 (see D9; claim 1) and D10 (see D10; claim 1).

2a3) A man skilled in the art would as a design option incorporate guard materials known for example from D9 or D10 in the processes known from either one of D6 to D8 without having to resort to an inventive effort.

2a4) The subject matter of independent claims 1, 10 and 17 does therefore not satisfy the requirements of Article 33(3) of the PCT.

2b) Dependent claims

2b1) Technical features of dependent claims 5 and 6 appear to be also obvious in view of D11 (see D11; page 5).

2b2) Technical features of dependent claim 9 are known from D12 (see D12; claim 6).

2b3) The subject matter of dependent claims 13 to 16 are considered to represent obvious design options available to the man skilled in the art in view of the prior art represented by D1 to D12.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DE:
TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	(X)
MODELO DE UTILIDAD	()	(X)
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	(X)
- Descripción de la invención.	()	(X)
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	(X)
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	(X)
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()		
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()		
- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()

Firma Responsable:

Edgar Navarro

Fecha: 22-11-05.