

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 875**

51 Int. Cl.:  
**C01B 21/26** (2006.01)  
**C01B 21/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04739691 .6**  
96 Fecha de presentación: **08.06.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1638887**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2006**

54 Título: **Método para retirar N2O durante la producción de ácido nítrico**

30 Prioridad:  
**23.06.2003 DE 10328278**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.05.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**WESSEL, Helge;**  
**KOTREL, Stefan y**  
**BENDER, Michael**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 379 875 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para retirar  $N_2O$  durante la producción de ácido nítrico

La invención se refiere a métodos para retirar  $N_2O$  durante la producción de ácido nítrico mediante tejidos de alambre (mallas metálicas) recubiertos, hechos de materiales estables a altas temperaturas.

5 En el caso de la producción a gran escala industrial de ácido nítrico, por ejemplo de acuerdo con el proceso de Ostwald (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. edición, volumen A 17, páginas 293 a 339 (1991)), durante la combustión de amoníaco con oxígeno en un catalizador que contiene metal noble, en calidad de subproducto por lo regular también se genera  $N_2O$  (monóxido de dinitrógeno), además de monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno (o tetróxido de dinitrógeno). A diferencia de los otros óxidos de nitrógeno formados,  $N_2O$  no es  
10 absorbido por el agua en el transcurso del proceso de absorción. Si no se prevén más etapas para retirar el "gas de efecto invernadero",  $N_2O$ , éste se encuentra en el gas de escape.

De la US-A-5,478,549 se conoce un método para producir ácido nítrico según Ostwald en el que el contenido de  $N_2O$  se disminuye conduciendo la corriente de gas después de la oxidación a una temperatura de al menos 600 °C por un lecho catalizador de óxido de circonio en forma de pastillas cilíndricas, dispuesto por debajo de la malla de recuperación hecha de metal noble.  
15

De la DE-A-198 05 202 y de la DE-A-198 19 882 se conocen catalizadores en formas geométricas como, por ejemplo, pastillas, cilindros o cordones, para la descomposición catalítica de  $N_2O$  en el caso de la producción a escala industrial de ácido nítrico.

WO 01/28665 describe un catalizador que se compone de una malla metálica estable a alta temperatura y recubierto con materiales activos catalíticamente para la descomposición de óxidos de nitrógeno. Como malla metálica se indica Hastelloy X que es una aleación de Ni/Cr/Fe/..., la cual no contiene Al. De la descripción se deduce que se trata aquí de un proceso de DeNOx mediante SCR (Selective Catalytic Reduction) en presencia de un agente reductor como amoníaco. A pesar que  $N_2O$  en WO 01/28665 junto con los otros óxidos de nitrógeno se entiende como NOx, de la descripción no pueden deducirse indicaciones de ningún tipo para una descomposición de  $N_2O$ , ni  
20 respecto de componentes activos catalíticamente que pueden emplearse ni respecto de las condiciones de reacción. Los catalizadores de óxido de vanadio indicados principalmente pueden descomponer  $N_2O$  según los conocimientos técnicos especializados correspondientes, pero tampoco en presencia de  $NH_3$ .  
25

Los catalizadores conocidos hasta ahora tienen la desventaja que se presentan en forma de lechos compactos de cuerpos moldeados individuales de catalizador, su permeabilidad de gas no puede ajustarse de manera dirigida (caída de presión y alta carga mecánica y estática).  
30

El objeto fundamental de la presente invención consistió en remediar las desventajas arriba mencionadas.

Por consiguiente, se encontró un método nuevo y mejorado para retirar  $N_2O$  durante la producción de ácido nítrico el cual se caracteriza porque como catalizadores con materiales catalíticamente activos se emplean tejidos de alambre (mallas metálicas) recubiertos, hechos de materiales estables a alta temperatura.

35 Como material para el tejido de alambre (malla metálica) son adecuados todos los materiales estables a temperatura alta que contienen aleaciones de Fe-Cr-Al, preferiblemente kanthal (número de material 1,4767).

Los tejidos de alambre (mallas metálicas) pueden emplearse en cualquier forma, por ejemplo como tejidos, como recubrimientos de tejido o como paquetes de tejidos. Los paquetes de tejido pueden producirse como sigue:

40 Los paquetes de tejidos pueden producirse de manera sencilla, por ejemplo, devanando o poniendo una sobre otra, dos o más tiras, estructuradas de manera diferente, de las tiras de tejido, como cuerpos tridimensionales que pueden adecuarse en gran medida al corte transversal del reactor. Por "en gran medida" se entiende en la presente que no se requiere una adecuación exacta al corte transversal de columnas sino que se permiten tolerancias de fabricación industrial.

45 El paquete está formado de manera preponderante como un rodillo que se ha obtenido devanando dos o más tiras, de las tiras de tejido, estructuradas de manera diferente. Sin embargo también se prefieren otras formas geométricas, principalmente una forma cuboide obtenida superponiendo las tiras.

El alambre del tejido o los paquetes de tejido tienen por lo regular un diámetro de 5 a 5.000  $\mu m$ , preferible 50 a 500  $\mu m$ , particularmente preferible 60 a 400  $\mu m$ , principalmente 70 a 250  $\mu m$  y por lo regular un tamaño de malla de 5 a 5.000  $\mu m$ , preferible 50 a 750  $\mu m$ , particularmente preferible 60 a 600  $\mu m$ , principalmente 70 a 450  $\mu m$ .

- Como materiales activos catalíticamente son adecuados óxidos como por ejemplo MgO, CoO, MoO<sub>3</sub>, NiO, ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, SrO, CuO/Cu<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub> o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, óxidos mixtos como CuOZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO-MgO, CoO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Co-ZnO, o NiO-MoO<sub>3</sub>, perovskitas como LaMnO<sub>3</sub>, CoTiO<sub>3</sub>, LaTiO<sub>3</sub>, CoNiO<sub>3</sub> y espinelas como CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Cu, Zn) Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Cu, Zn, Mg) Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (Cu, Zn, Ba) Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (Cu, Zn, Ca) Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, preferible espinelas como CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (CuZn) Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (CuZnMg) Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (CuZnBa)-Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (CuZnCa) Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, particularmente preferible espinelas como CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (CuZn) Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (CuZnMg) Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- 5 Preferentemente, el material activo catalíticamente tiene 0,1 a 30 % en peso CuO, 0,1 a 40 % en peso del otro óxido de metal, principalmente ZnO y 50 a 80 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 10 Particularmente se prefiere un material catalíticamente activo que está compuesto de aproximadamente 8 % en peso de CuO, 30 % en peso de ZnO y 62 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además de la espinela en tal caso están presentes cantidades mínimas de CuO y de otro óxido de metal. Preferentemente se encuentran presentes 3,5 % en peso de CuO y máximo 10 % en peso de ZnO.
- La preparación de los materiales activos catalíticamente es conocida en general o puede realizarse mediante procesos conocidos en general para la producción de estos materiales.
- 15 El recubrimiento del alambre del tejido o de los paquetes de tejidos puede realizarse tal como sigue:
- Antes del recubrimiento, el alambre del tejido o de los paquetes de tejidos puede tratarse térmicamente a temperaturas de 100 a 1500°C, preferible de 200 a 1400°C, particularmente preferible de 300 a 1300°C.
- El recubrimiento puede efectuarse antes o después, preferiblemente después de formar los paquetes de tejidos.
- 20 El recubrimiento con materiales catalíticamente activos puede efectuarse mediante deposición a vapor, sputtering (deposición catódica), impregnación, sumergimiento, aspersion o recubrimiento con polvos, preferible con una solución o suspensión, acuosas y/o alcohólicas, preferible con una suspensión acuosa.
- El contenido de sólidos de la suspensión se encuentra, por lo regular, entre 2 y 95 %, preferible entre 3 y 75 %, particularmente preferible entre 5 y 65 %.
- 25 Después del recubrimiento, los paquetes de catalizador se acondicionan térmicamente, por lo regular, a temperaturas de 100 a 1500°C, preferible 200 a 1300 °C, particularmente preferible de 300 a 1100°C.
- La proporción de peso del recubrimiento al alambre puede variar en límites amplios y por lo regular se encuentra a 0,01:1 a 10:1, preferible 0,1:1 a 2:1, particularmente preferible 0,3:1 a 1:1.
- 30 El tejido de alambre (malla metálica) de la invención puede ubicarse en cualquier sitio del reactor para la producción de ácido nítrico después de la producción de los óxidos de nitrógeno, preferible en un rango en el que la temperatura se encuentra entre 500 y 980°C, preferible 600 y 970°C, particularmente preferible 700 y 960°C, principalmente al nivel de temperatura de la oxidación de amoníaco precedente a una presión de 1 a 15 bar, particularmente preferible entre el catalizador de malla de metal noble, opcionalmente provisto con una malla de recuperación de metal noble, y el intercambiador de calor.
- 35 Los tejidos de alambre (o mallas metálicas) se emplean por lo regular como paquete de lecho sólido. La altura del lecho de catalizador es por lo regular de 1 a 150 cm, preferible de 2 a 50 cm, particularmente preferible de 5 a 10 cm. El tiempo de residencia en el lecho de catalizador es, en operación normal, por lo regular, menor a 1 segundo, preferible menor a 0,5 segundos, particularmente preferible menor a 0,3 s.
- 40 Los tejidos de alambre (mallas metálicas) de la invención pueden estar dispuestos en reactores para la oxidación catalítica de amoníaco a óxidos de nitrógeno, los cuales contienen en dirección de flujo en este orden un catalizador de metal noble, opcionalmente una malla de recuperación de metal noble e intercambiador de calor, entre el catalizador de metal noble/opcionalmente la malla de recuperación de metal noble, y el intercambiador de calor.
- El dispositivo para la producción de ácido nítrico a partir de amoníaco comprende en este orden
- a) un reactor según el párrafo precedente,
- b) una unidad de absorción de óxidos en un medio acuoso y, opcionalmente,
- 45 c) una unidad de reducción para la reducción catalítica de óxidos de nitrógeno.

**Ejemplos****Ejemplo de producción 1**

Una banda de malla metálica de Kanthal (longitud 100 cm, ancho 3,7 cm), número de material 1.4767 (empresa Montz GmbH, D-40705 Hilden) se puso al rojo vivo por 4 horas a 900°C al aire y a continuación se enrolló con un rodillo de rueda dentada (módulo 1,0mm) y se devanó con una banda lisa de tejido metálico, de 97 cm de largo, de tal modo que se genera un paquete con canales verticales con un diámetro de 4,1 cm. El paquete obtenido de esta manera se impregnó con una suspensión de 100 g de Disperal® Al25 (empresa Sasol), 100 g de agua y 25 g de polvo catalíticamente activo de composición: 20 % en peso de ZnO, 16 % en peso de CuO, 64 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se secó a 120°C por 2 h y se acondicionó térmicamente por 12 h al aire a 950°C. El incremento de peso del paquete por la impregnación después del calentamiento al rojo vivo fue de 11,6%.

**Ejemplo de producción 2**

De manera análoga al ejemplo de producción 1 se trató una banda de tejido metálico de Kanthal. De esta banda de tejido metálico se ondularon trozos de 16,7 cm de largo y 2 cm de ancho con un rodillo de rueda dentada (módulo 1,0 mm) y se superpusieron de tal modo que se generó un monolito cuboide de 7 cm de largo, con canales verticales y una altura y un ancho de 2 cm y se unieron con 3 alambres V2A. El paquete obtenido de esta manera se impregnó con una suspensión de 100 g de Disperal® Al25 (empresa Sasol), 100 g de agua y 25 g de polvo catalíticamente activo de composición: 20 % en peso de ZnO, 16 % en peso de CuO, 64 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se secó a 120°C por 2 h y se acondicionó térmicamente por 12 h al aire a 900°C. El incremento de peso del paquete por la impregnación después de calentar al rojo vivo fue de 13,4 %.

**Ejemplo 1**

En un aparato de laboratorio se hizo reacción amoniacal en una mezcla amoniacal – aire con una concentración de 12 % en volumen de amoniacal y 88 % en volumen de aire en una red de Pt/Rh con una carga de 36 g/h de amoniacal por cm<sup>3</sup> de área de red a una temperatura de 900°C para producir monóxido de nitrógeno. Inmediatamente detrás de la red de platino estaba dispuesta una capa del catalizador de 10 cm de altura del ejemplo de producción 1, a través de la cual fluía el gas de reacción a una temperatura de 800°C con un tiempo de residencia de aproximadamente 0,03 s. La descomposición de N<sub>2</sub>O fue de 92 % (% en volumen). La caída de presión por el lecho del catalizador fue de 250 mbar.

**Ejemplo 2**

De manera análoga al ejemplo 1 se empleó el catalizador del ejemplo de producción 2. La descomposición de N<sub>2</sub>O fue de 90 % (% en volumen). La caída de presión fue de 192 mbar.

**Ejemplo comparativo 1 (de manera análoga al ejemplo 1 de DEA-198 19 882)**

La realización de reacción se efectuó de manera análoga al ejemplo 1. Sin embargo, inmediatamente detrás de la red de platino estaba dispuesta una capa de 10 cm de altura de un catalizador de 18 % en peso de CuO, 20 % en peso de ZnO y 62 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de cordones de 3 mm. La descomposición de N<sub>2</sub>O fue de 85 % (% en volumen). La caída de presión por el lecho de catalizador fue de 1450 mbar.

**Ejemplo comparativo 2 (de manera análoga al ejemplo 1 de DEA-198 19 882)**

La descomposición y la reacción se efectuaron de manera análoga al ejemplo comparativo 1 aunque se emplearon cordones de 6 mm. La descomposición de N<sub>2</sub>O fue de 80 % (% en volumen). La caída de presión por el lecho de catalizador fue de 1345 mbar.

40

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método para retirar  $N_2O$  durante la producción de ácido nítrico caracterizado porque como catalizadores se emplean tejidos de alambre (mallas metálicas), recubiertos con materiales catalíticamente activos, hechos de materiales estables a temperatura alta, que contienen aleaciones de Fe-Cr-Al y estos catalizadores están dispuestos en el reactor para la oxidación catalítica de amoníaco a óxidos de nitrógeno después del catalizador de metal noble.
2. Método para retirar  $N_2O$  durante la producción de ácido nítrico, caracterizado porque los tejidos metálicos que están recubiertos con materiales catalíticamente activos están compuestos de aleaciones de Fe-Cr-Al.
- 10 3. Método para retirar  $N_2O$  durante la producción de ácido nítrico según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el alambre o el tejido de alambre hechos de materiales estables a alta temperatura se acondicionan térmicamente a 100 hasta 1500 °C antes del recubrimiento.
4. Método para retirar  $N_2O$  durante la producción de ácido nítrico según una de las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado porque el tejido de alambre (malla metálica) recubierto con materiales catalíticamente activos forma un lecho catalizador con una altura de 1 a 150 cm.
- 15 5. Método para retirar  $N_2O$  durante la producción de ácido nítrico según una de las reivindicaciones 1, 2, 3 o 4, caracterizado porque la temperatura en el tejido de alambre (malla metálica) recubierto con materiales catalíticamente activos se encuentra entre 500 y 980°C.
6. Método para retirar  $N_2O$  durante la producción de ácido nítrico según una de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 o 5, caracterizado porque el tiempo de residencia el tejido de alambre (malla metálica) recubierto con materiales catalíticamente activos es de menos de 1 segundo.
- 20 7. Catalizadores para retirar  $N_2O$  durante la producción de ácido nítrico, caracterizado porque estos están compuestos de un tejido de alambre (malla metálica), recubierto con materiales catalíticamente activos, el cual contiene aleaciones de Fe-Cr-Al, y de materiales estables a alta temperatura.
- 25 8. Reactor para la oxidación catalítica de amoníaco a óxidos de nitrógeno, el cual contiene en dirección de flujo en este orden un catalizador de metal noble, opcionalmente una malla de recuperación de metal noble y un intercambiador de calor, caracterizado porque entre el catalizador de metal noble / opcionalmente la malla de recuperación de metal noble y el intercambiador de calor se encuentra dispuesto un tejido de alambre (malla metálica) recubierto con material catalíticamente activo hecho de materiales estables a alta temperatura que contienen aleaciones de Fe-Cr-Al.
- 30 9. Dispositivo para la producción de ácido nítrico a partir de amoníaco, que comprende en este orden
- a) un reactor según la reivindicación 8,
- b) una unidad de absorción para la absorción de óxidos de nitrógeno en un medio acuoso y, opcionalmente,
- c) una unidad de reducción para la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno.