



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 422 419

51 Int. Cl.:

B01D 53/86 (2006.01) **C01B 21/26** (2006.01) **B01J 23/46** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 24.02.2005 E 05003993 (2)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 24.04.2013 EP 1586365
- (54) Título: Uso de un catalizador para la descomposición de monóxido de dinitrógeno (N₂O) en el procedimiento de Ostwald
- (30) Prioridad:

11.03.2004 DE 102004012333 13.05.2004 DE 102004024026

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 11.09.2013

(73) Titular/es:

HERAEUS MATERIALS TECHNOLOGY GMBH & CO. KG (100.0%)
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau , DE

(72) Inventor/es:

JANTSCH, UWE, DR.; LUND, JONATHAN; KRAUS, MARCUS, DR. y GORYWODA, MAREK, PROFESSOR DR.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Uso de un catalizador para la descomposición de monóxido de dinitrógeno (N2O) en el procedimiento de Ostwald

El objetivo de la invención es el uso de un catalizador para la descomposición de N₂O que se produce como producto secundario durante la oxidación catalítica de amoniaco según el procedimiento de Ostwald.

La combustión catalítica de amoniaco para la preparación de ácido nítrico es conocida (procedimiento de Ostwald). La combustión de amoniaco para la generación a gran escala de NO como primer producto del procedimiento se lleva a cabo a alta temperatura (por norma general, 800-950 °C) en catalizadores de aleación de PtRh o PtRhPd. Estos se estratifican habitualmente en formas de redes tejidas o tricotadas en varios estratos unos sobre otros en el reactor. Para la producción de estas redes se usa habitualmente alambre de PtRh o PtRhPd con un diámetro de, por ejemplo, 76 μm.

Ya que durante la combustión de amoniaco se pierde metal noble en forma de óxido a través de la fase gas, habitualmente se dispone por debajo de las redes de catalizador un sistema de redes de recuperación, con las que se recoge una parte del platino. En una reacción de sustitución con el platino, en lugar de esto pasa el paladio más ligero y económico a la fase gas.

Durante la preparación de ácido nítrico, en primer lugar se oxida el NO que se produce en las redes de catalizador hasta dar NO₂. Después del enfriamiento se conduce la corriente de gas a torres de absorción y se absorben los óxidos de nitrógeno en agua. Entonces, con oxígeno adicional se realiza la reacción hasta dar ácido nítrico.

20

25

30

35

55

Como productos secundarios de la combustión de amoniaco se producen nitrógeno y N₂O. A diferencia del NO y NO₂, el N₂O no comienza otras reacciones y se emite a la atmósfera después de atravesar todos los pasos del procedimiento. Con el uso de redes de catalizador y redes de recuperación convencionales se emiten al entorno entre 500 y 3000 ppm de N₂O cuando no se lleva a cabo ninguna retirada posterior de N₂O (documento EP 1 076 634 B1). El N₂O se clasificó hace algún tiempo como gas perjudicial para el clima, ya que tiene un efecto negativo sobre la capa de ozono y contribuye al calentamiento global. Ya que su potencial para el calentamiento global es, aproximadamente, 310 veces mayor que el de CO₂, emisiones ya relativamente reducidas de N₂O tienen una clara participación en el calentamiento global. Por este motivo se procura reducir las emisiones antropógenas del N₂O.

Por tanto, se debe reducir el contenido de N_2O en el gas de producto de la combustión de amoniaco. Esto se puede conseguir mediante formación reducida del N_2O o su descomposición.

Para la descomposición de gas hilarante ya se han propuesto algunos tipos de catalizadores. Las aplicaciones y los requisitos, a este respecto, son distintos dependiendo de si se trata de la purificación de gas de escape, la destrucción de gas hilarante de exceso de gas anestésico o la retirada de amoniaco de gases de escape industriales. También el material de soporte ejerce una influencia. Por ejemplo, el (óxido de) rodio sobre gamma-Al₂O₃ no causa ninguna reducción de N₂O en el procedimiento de Ostwald. En catalizadores de gas de escape, por el contrario, se usa principalmente y también ventajosamente gamma-Al₂O₃.

En los catalizadores de gas de escape son conocidos, por ejemplo, sistemas con Pt, Rh, Ru y/o Ir: por ejemplo, en el documento JP 06142509 se recomienda Rh del 0,3 al 2 % en peso sobre alfa-Al₂O₃ para temperaturas de 300 a 500 °C para la retirada de N₂O. Allí se mencionan también Ru e Ir como catalizadores. A su vez, estos metales no tienen en absoluto ningún efecto durante el procedimiento de Ostwald. El documento JP 06182203 se refiere a portadores que contienen fluoruro para catalizadores de metal noble como catalizadores de gas de escape.

El documento JP 6142517 A1 describe catalizadores soportados en alfa-Al₂O₃ con Rh o Ru y al menos uno de los óxidos de Ti, Zr o Nb. También en este caso se cumple que Ru es inadecuado para el procedimiento de Ostwald. Además, son inadecuados titanio y óxidos de niobio. Debido a la identidad del solicitante de los documentos JP 06142509 A1, JP06182203 A1 y JP 6142517 A1 es de suponer que se trata también de catalizadores de gas de escape.

Ru o Pd sobre SiO₂ o Al₂O₃ sirven, de acuerdo con el documento JP 2002253967 A1, también para la destrucción de gas hilarante que está en exceso como gas anestésico. Son reactores correspondientes tubos de acero que están cargados con granos de Al₂O₃ revestidos con metal noble y que se hacen funcionar a de 150 a 550 °C (documento JP 55031463 A1). También en este caso se evidencian los diferentes requisitos debido a que Ru así como Pd en el procedimiento de Ostwald no tienen ningún efecto y el SiO₂ químicamente no es estable en las condiciones en el procedimiento de Ostwald.

De acuerdo con el documento DE 40 20 914 A1 se quema amoniaco prácticamente sin formación de gas hilarante cuando se pone en contacto con Pt, Pd, Rh o Ir en combinación con al menos uno de los óxidos de Mo, V. El procesamiento descrito, no obstante, no sirve para la combustión a gran escala de NH₃, sino para la retirada de pequeñas concentraciones de NH₃ de gases de escape.

El gas hilarante puro puede descomponerse bien, según el documento DE 35 43 640, en Pd sobre, por ejemplo, corindón, tierra arcillosa o ácidos silícicos. Sin embargo, el paladio es completamente inactivo en la reducción de

N₂O en el procedimiento de Ostwald.

25

35

45

Se han dado a conocer en especial para el uso en el procedimiento de Ostwald, por ejemplo, los siguientes sistemas:

El documento DE 198 19 882 A1 describe un catalizador para la descomposición de N₂O que se conecta detrás del catalizador de red y antes del intercambio de calor y que está aplicado como lecho fijo. Particularmente se trata de una combinación de CuO·Al₂O₃ con estaño o plomo.

Por el documento DE 41 28 629 A1 es conocido un catalizador de plata soportado en Al₂O₃.

De acuerdo con el documento DE 100 16 276 A1 se proponen catalizadores que contienen CuO. Se ensayó a escala industrial, por ejemplo, un catalizador basado en CuO-Al₂O₃. Se consiguió una reducción del 80-90 % de N₂O en una instalación que trabaja a presión atmosférica, y de aproximadamente el 70 % de N₂O en una instalación de presión media (0,55 MPa (5,5 bar)) en Amberes. (G. Kuhn: Proceedings of the Krupp Uhde Technologies Users Group Meeting 2000, Viena, 12-16 de marzo de 2000). Las pérdidas de NO se indicaron con < 0,5 %. En (Applied Catalysis B: Environmental 44(2003) pág. 117-151) se hace referencia a que se podría disolver cobre del catalizador. Ya que la descomposición de nitrato de amonio se cataliza a través de cobre, en este caso existiría un serio problema de seguridad.

En la reivindicación 3 y en el párrafo [0015] del documento DE10016276A1 se enumeran capas de catalizador sobre soportes que presentan componentes de los catalizadores usados en el presente caso, no sin embargo en los ejemplos.

Según el documento US 2004023796 se desarrolló un catalizador para la descomposición de N₂O a 250-1000 °C basado en espinelas de óxido de Co sobre soporte de CeO₂ (Co₃-xMxO₄, siendo M Fe o Al y x de 0 a 2). Las pérdidas de NO se indicaron con < 0,2 %. Ya se han recomendado sistemas similares que contienen óxido de cobalto también para la propia oxidación de amoniaco (documento EP0946290B1).

El documento US 5.478.549 describe el uso de ZrO_2 como catalizador de descomposición de N_2O . Correspondientemente se amplía esta enseñanza en el documento WO 0051715 pudiéndose añadir a las pellas de ZrO_2 durante su preparación hierro y, opcionalmente, metales de transición.

Un catalizador de óxido mixto $(ZrO_2 \text{ y Al}_2O_3)$ es objeto del documento WO 9964139. El catalizador impregnado con una sal de zirconio debe hacer reaccionar en parte N_2O (aproximadamente el 15 %) hasta dar NO. El N_2O debe degradarse en total en hasta el 78-99 %. La cantidad requerida de catalizador, sin embargo, es muy grande y requiere, por norma general, una reconversión del convertidor.

De acuerdo con el documento WO0496702A2 se propone, como catalizador de dos niveles pospuesto, un catalizador con capacidad para la destrucción del gas hilarante. Allí es gamma-Al2O3 el soporte inmediato para Rh (Ejemplo 1A). El alfa-Al2O3 se usa como soporte estructural para un catalizador con imprimación (washcoat) de Rh (Ejemplo 1B), no sin embargo como soporte directo.

La mayoría de estos catalizadores muestran carencias que pueden ser de tipo relacionado con la técnica de seguridad –como en el catalizador que se ha descrito anteriormente basado en CuO-Al₂O₃– o no son suficientemente estables en las condiciones en el reactor. Esto se refiere tanto al componente catalíticamente activo como a la estructura de apoyo que puede tener, al mismo tiempo, una función estabilizadora frente a la catalíticamente activa.

Además, existe una necesidad de sistemas de catalizador que retiren de forma eficaz N_2O en las condiciones del procedimiento de Ostwald.

A este respecto, los catalizadores deben cumplir los siguientes requisitos

- No se debe catalizar la descomposición de NO, ya que por ello disminuiría la eficacia del procedimiento.
- Cuando se trata de un catalizador de lecho fijo, el mismo tiene que presentar una actividad muy elevada y debe causar solo una caída de presión extremadamente reducida por encima de la altura del lecho de catalizador. Una mayor pérdida de presión puede conducir también a una pérdida de eficacia durante la preparación de HNO₃, particularmente cuando no es posible un aumento adicional de presión con la instalación técnica existente.
- El catalizador no debería hacer necesario ningún redimensionado de los convertidores existentes.

De acuerdo con la invención se pone a disposición el uso de un catalizador que comprende rodio u óxido de rodio unido a un material de soporte adecuado, que causa una destrucción sorprendentemente completa del gas hilarante y que es particularmente adecuado para las denominadas redes de FTC (compárese con el documento DE 195 43 102 C1. En estos sistemas se usa un sistema multicapa sin redes adicionales para la recuperación (trampas de

ES 2 422 419 T3

captura (catchment traps)). De forma particularmente preferente, el catalizador está presente como un catalizador de lecho fijo.

Como se ha requerido anteriormente, un catalizador de este tipo no debe reducir el primer producto principal del procedimiento de Ostwald, NO. Los materiales cerámicos tales como, por ejemplo, alfa Al₂O₃ que se usa ya como material de apoyo mecánico para catalizadores de red así como los óxidos recomendados en el documento US 5.47.8549 ZrO₂ o CeO₂ se consideran químicamente estables en las condiciones de reacción especiales. Por tanto, estos se pueden usar ventajosamente como soportes de catalizador para el catalizador de acuerdo con la invención.

El papel del rodio con respecto al problema del N_2O se valora más bien de forma negativa en el estado de la técnica: investigaciones de la empresa OMG han demostrado que el rodio en aleación con platino durante la combustión de amoniaco causa más bien una <u>formación</u> más intensa de N_2O (Nitrogen & Methanol, N^o 265, sep./oct. 2003, páginas 45-47).

Sin embargo, sorprendentemente se ha demostrado que el rodio o el óxido de rodio soportado sobre alfa- Al_2O_3 y/o ZrO_2 presenta un efecto catalítico elevado precisamente durante la <u>degradación</u> de N_2O . Además, se ha demostrado que los catalizadores mixtos de paladio/rodio se pueden usar de forma extremadamente eficaz durante la descomposición de N_2O en el procedimiento de Ostwald, a pesar de que el paladio puro o incluso catalizadores mixtos de paladio-níquel no reducen en absoluto el N_2O (documento US 2003/0124046 A1).

Es ventajoso que el N₂O producido en las redes de catalizador durante la combustión de amoniaco en una reacción secundaria se degrade con un catalizador pospuesto, conduciéndose la corriente de gas a través del lecho de catalizador dispuesto aguas abajo. A este respecto, el catalizador se puede disponer directamente detrás de las redes de catalizador o, en el caso del uso de redes para la recuperación de platino ("trampas de captura"), detrás de estas redes de recuperación, tal como se ha descrito, por ejemplo, en el documento US 5.478.549.

La temperatura de funcionamiento requerida para el catalizador de descomposición de N₂O se determina mediante la temperatura de funcionamiento durante la combustión de amoniaco. Esta temperatura se encuentra no por debajo de 750 °C y no por encima de 1000 °C, en los tipos de reactor conocidos, entre 800 y 950 °C. Los reactores trabajan, dependiendo del tipo de la instalación, a una presión entre 0,10 y 1,5 MPa (1 y 15 bar). Las condiciones en las que tiene lugar la reacción catalítica para la degradación de N₂O plantean en ocasiones requisitos muy altos al material de catalizador: con una resistencia química insuficiente, por ejemplo, un agotamiento del catalizador a lo largo de un tiempo prolongado puede conducir a la acumulación de constituyentes del catalizador en el producto final (por ejemplo, fertilizante). Esto puede tener un efecto negativo sobre su manejabilidad segura (riesgo de explosión por reducción del punto de inflamación).

En los catalizadores conocidos, estos requisitos se cumplen solo parcialmente.

De forma particularmente ventajosa se usa el catalizador de acuerdo con la invención junto con los denominados sistemas FTC (documento DE 195 43 102 C1). El uso de aleaciones y microestructuras particulares posibilita reducir de forma drástica las cantidades usadas de metales nobles caros sin disminuir la eficacia de la reacción y la duración del catalizador. Ya por ello se han obtenido valores claramente menores de N_2O en el gas de producto de la combustión de amoniaco frente a los sistemas de red de catalizador/captura convencionales. Mediante combinación con el catalizador de descomposición de N_2O de acuerdo con la invención se pueden continuar disminuyendo los valores de N_2O . A este respecto, se aprovecha también la ventaja de costes de los sistemas de FTC que contienen menos metal noble caro.

De acuerdo con la invención se usa como catalizador rodio y óxido de rodio soportado sobre alfa-Al₂O₃ o ZrO₂ o paladio-rodio sobre alfa-Al₂O₃. El último conduce, con el uso como catalizador de N₂O en el procedimiento de Ostwald, a una clara reducción de N₂O.

El rodio se oxida, en las condiciones de reacción que existen en el reactor aguas abajo de las redes, siempre hasta dar óxido de rodio, de tal manera que como resultado el componente catalíticamente eficaz es óxido de rodio.

Las investigaciones en condiciones reales de procedimiento han demostrado que los materiales de soporte de alfa-Al₂O₃ y ZrO₂ revestidos con rodio u óxido de rodio conservan también durante un tiempo prolongado su actividad catalítica. También se consideran materiales de soporte que contienen ambos óxidos, así como CeO₂ en solitario o junto con las sustancias o las combinaciones mencionadas.

Por el contrario, por ejemplo, el Rh soportado sobre gamma-Al₂O₃ dispuesto por debajo de las redes de catalizador es por completo inadecuado para la reducción de N₂O. Asimismo se ha demostrado que el rodio u óxido de rodio soportado sobre TiO₂ es inútil para la reducción de N₂O en las condiciones especiales del procedimiento de Ostwald.

La actividad catalítica del rodio u óxido de rodio soportado sobre alfa- Al_2O_3 o ZrO_2 es tan alta que una altura de carga de 3 cm de pellas de catalizador es suficiente para reducir, en una instalación de presión media, el contenido de N_2O a por debajo de 200 ppm.

50

5

10

15

20

25

30

35

Si en lugar de las pellas se usan anillos de Raschig habituales y se revisten los mismos, por ejemplo, con una imprimación de Rh/cerámica oxídica, se conserva sin modificación la pérdida de presión a través del sistema de catalizador. Sin embargo, la condición es que la imprimación se atempere antes del revestimiento con Rh a temperatura alta >900 °C para obtener óxidos estables. Esta forma de proceder apenas es adecuada para catalizadores de gas de escape. Para el procedimiento de Ostwald, sin embargo, con ello se consigue una actividad catalítica sorprendentemente alta con una pérdida de presión extremadamente reducida. Este procedimiento se puede transferir también a otros materiales de soporte de diferente forma geométrica.

También se pueden usar otros materiales de soporte conocidos, tales como espumas cerámicas o estructuras de panal. También el revestimiento de redes de Kanthal o Megapyr usadas con frecuencia como red de separación entre las redes de captura con rodio o con imprimación de Rh/ZrO₂ representa otra posibilidad. Tanto las redes de separación como redes adicionales dispuestas por debajo de las redes de captura se pueden revestir con rodio o rodio/imprimación y causan una clara reducción de los valores de N₂O.

Es particularmente ventajosa la aplicación de acuerdo con la invención del material cuando se aplica junto con un sistema de FTC. Las redes de separación, que están dispuestas entre las redes de FTC individuales, se pueden proveer entonces adicionalmente del catalizador y causan una clara reducción del N₂O.

Una variante de preparación para el catalizador usado de acuerdo con la invención consiste en revestir anillos de Raschig (o redes de Kanthal) cocidos con obturación con una imprimación de gamma-Al₂O₃, atemperar la misma a alta temperatura (950 °C) para obtener una transformación hasta dar alfa-Al₂O₃ y llevar a cabo entonces el revestimiento con Rh o Pd-Rh o RhxOy. En lugar de gamma-Al₂O₃ se puede usar también una mezcla de ZrO₂ y gamma-Al₂O₃, con el mismo tratamiento que se ha descrito anteriormente. Sin este tratamiento, la actividad catalítica es claramente menor.

El material obtenido es adecuado como catalizador de lecho fijo de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

5

10

15

20

25

30

Una imprimación de gamma-Al₂O₃ se coloca de forma conocida sobre anillos de Raschig o redes de Kanthal, se seca y se atempera a 950 °C hasta la transformación completa en alfa-Al₂O₃. El revestimiento con Rh o Rh₂O₃ o PdRh se realiza también según los procedimientos conocidos.

Ejemplo 2

Se revistieron productos extruidos de óxido de zirconio con una longitud entre 4 mm y 6 mm y un diámetro de aproximadamente 3,5 mm y perlas de alfa- Al_2O_3 (diámetro aproximadamente 5 mm) según el procedimiento conocido con Rh o Rh_2O_3 o PdRh y Pd.

Ejemplo 3 (comparación)

Se revistieron óxido de titanio y perlas de gamma- Al_2O_3 con un diámetro de 3-5 mm con Rh o PdRh según procedimientos conocidos.

Los catalizadores mencionados en los Ejemplos 1 y 2 se ensayaron en las condiciones del procedimiento de Ostwald. Los catalizadores se dispusieron por debajo de las redes para la oxidación del amoniaco. Como sistema de referencia se usó un sistema de catalizador convencional con redes de recuperación. Se usaron las siguientes condiciones de funcionamiento: temperatura=880 °C, Presión = 0,50 MPa (5 bar) abs., carga de amoniaco = 14,5 t NH₃/m²/día, concentración de amoniaco = 10,6 % en vol. en la mezcla de aire/amoniaco.

ES 2 422 419 T3

Resultados de ensayo:

Catalizador	Reacción de amoniaco [%]	Reducción de N ₂ O frente a redes convencionales [%]	Altura de la carga de catalizador [mm]	
0,6 %Rh/ ZrO ₂	96	82	30	Ejemplo 2
0,6 % Rh/ alfa-Al ₂ O ₃	96	70	22	"
0,3 % Rh / alfa-Al ₂ O ₃	96	72	30	"
0,6 % Pd / ZrO ₂	96	0	22	"
0,6 % PdRh / ZrO ₂	96	84	30	"
Rh ₂ O ₃ /imprimación sobre anillos de Raschig	96	80	100	Ejemplo 1
0,6 % Rh/ gamma- Al ₂ O ₃	95	0	22	Ejemplo 3
0,6 % Rh/ TiO ₂	96	0	22	"

ES 2 422 419 T3

REIVINDICACIONES

- 1. Uso de un catalizador para la descomposición de N_2O en el procedimiento de Ostwald a de 750 °C a 1000 °C y 0,09-1,5 MPa (0,9 -15 bar), estando compuesto el catalizador de
- A un material de soporte, estando compuesto el material de soporte de alfa-Al₂O₃ o ZrO₂ o CeO₂ o mezclas de los mismos y
 - B un revestimiento ,aplicado sobre el mismo, de rodio u óxido de rodio o un catalizador mixto de Pd-Rh.
 - 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en B la aleación de Pd-Rh contiene de >0 al 95 % de Pd.

5

- 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en B la aleación de Pd-Rh contiene del 30 al 70 % de Pd.
- 4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, siendo el catalizador un catalizador de lecho fijo.
- 10 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, estando presente el catalizador en forma de pellas, anillos de Raschig, estructuras de espuma o de panal.
 - 6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, estando dispuesto el catalizador en el camino del flujo pospuesto a las redes de catalizador para la oxidación de NH₃.