

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 599**

51 Int. Cl.:

C01B 21/26	(2006.01) B01J 37/03	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01) B01J 37/08	(2006.01)
C01B 21/38	(2006.01) C01B 21/28	(2006.01)
B01J 23/34	(2006.01)	
B01J 23/83	(2006.01)	
B01J 23/843	(2006.01)	
B01J 23/86	(2006.01)	
B01J 23/889	(2006.01)	
B01J 35/04	(2006.01)	
B01J 37/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014 PCT/EP2014/000669**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14139678**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014 E 14710194 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2969937**

54 Título: **Procedimiento para la oxidación de amoníaco e instalación adecuada para ello**

30 Prioridad:

14.03.2013 DE 102013004341

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

14.09.2018

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(100.0%)
ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHWEFER, MEINHARD;
SIEFERT, ROLF;
RUTHARDT, KLAUS;
CREMONA, ALBERTO y
VOGNA, EDOARDO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 681 599 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

Procedimiento para la oxidación de amoníaco e instalación adecuada para ello

5 La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la oxidación de amoníaco para la preparación de óxidos de nitrógeno, que se usa en particular en la preparación de ácido nítrico y de caprolactama. La invención se refiere también a una instalación mejorada para la preparación de productos de oxidación del amoníaco.

Estado de la técnica y planteamiento del problema

10 En la preparación a escala técnica de materias primas que contienen nitrógeno para la industria química forma la oxidación catalítica de amoníaco (NH₃) para dar óxidos de nitrógeno NO_x con frecuencia una reacción básica. Se menciona en este caso la preparación de ácido nítrico (HNO₃) como sustancia de partida por ejemplo para fertilizantes que contienen nitrato, o también la preparación de hidroxilamina o bien sales de hidroxilamonio para la producción de caprolactama y con ello de poliamidas.

Las siguientes realizaciones con respecto al estado de la técnica se refieren a modo de ejemplo a la preparación de HNO₃ mediante oxidación catalítica de NH₃.

15 La preparación de ácido nítrico es uno de los procedimientos más establecidos de la técnica química, que se desarrolló tras la introducción del procedimiento de Haber-Bosch para la síntesis de NH₃ por W. Ostwald a base de catalizadores de platino para la maduración industrial y cuya concepción forma también actualmente aún la base de la preparación de HNO₃ moderna.

20 Así se construyó la primera instalación técnica con un catalizador de platino (bandas surcadas de lámina de Pt) para la producción de 1500 toneladas por año de nitrato de amonio en el año 1906 en Gerthe en Bochum. Poco tiempo después (1909) aparecieron las primeras patentes con respecto al uso de redes de platino tejidas como catalizadores. A su vez algo más tarde se alearon éstas entonces con rodio. Aunque el catalizador conlleva altos costes de inversión y se consume durante la oxidación de NH₃ (platino se separa), se usan estos sistemas de catalizador hasta el tiempo actual y representan en forma modificada (género de punto apropiado) todavía el estado de la técnica (véase Winnacker Küchler, Chemische Technik - Prozesse und Produkte, 5ª edición, tomo 3, capítulo 3, pág. 248-275, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).

Recientemente se usan de manera creciente redes de metal de platino con altas proporciones de Pd, dado que éstas permiten no solo una cierta reducción de los costes, sino que provocan también una reducción del gas hilarante (N₂O) que se produce durante la oxidación de NH₃ de manera indeseada, que es un gas de efecto invernadero.

30 Las dimensiones habituales para las redes de metal de platino, que están fijadas sobre una superficie ancha en un reactor de oxidación de amoníaco designado con frecuencia como "quemador", se encuentran en el intervalo de 0,5 - 5 m de diámetro. El grosor del empaquetamiento de red asciende habitualmente, dependiendo del número de las redes usadas, a de algunos milímetros hasta aprox. dos centímetros.

35 A través de las redes se hace fluir una mezcla de gases constituida normalmente por aproximadamente el 9-12 % en volumen de NH₃ y aire, ajustándose en las redes mediante la exoterma de la reacción de oxidación a una temperatura de aproximadamente 800 - 950 °C. A este respecto se oxida NH₃ de manera muy selectiva para dar monóxido de nitrógeno (NO) (véase el siguiente esquema de reacción 1), que se oxida entonces en el transcurso del procedimiento posterior para dar dióxido de nitrógeno (NO₂) (esquema de reacción 2) y finalmente se hace reaccionar con agua en una torre de absorción para dar HNO₃ (esquema de reacción 3).

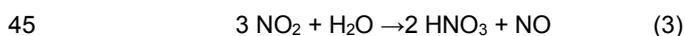
40 Oxidación de NH₃ primaria - reacción objetivo:



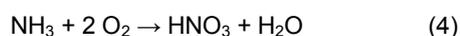
Oxidación de NO:



Formación de HNO₃:



Como reacción bruta resulta de esto:

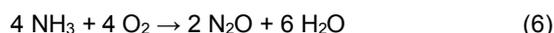
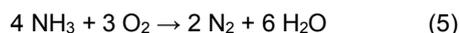


50 Aunque de acuerdo con esto el contenido en O₂ contenido en el aire de combustión del 21 % en volumen es justamente suficiente para garantizar formalmente una transformación completa del 10 % en volumen de NH₃ en HNO₃, se alimenta oxígeno del aire adicional (aire secundario) en la preparación técnica de HNO₃ al gas de

procedimiento tras la oxidación de NH₃ catalítica y antes de la entrada en la torre de absorción, para acelerar la oxidación de NO y con ello la formación de HNO₃ en la torre de absorción. Normalmente, el contenido residual de oxígeno del gas de escape que abandona la torre de absorción asciende a aprox. el 1- 5 % en volumen.

5 Según el entendimiento usual de la reacción de oxidación primaria (véase Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2ª edición, tomo 5, 2008, capítulo 12.2.7.1, pág. 2582, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008) es necesaria en la combustión del NH₃ una alta presión parcial del oxígeno, para suprimir sobre la superficie del catalizador la formación de nitrógeno y gas hilarante, como productos secundarios sin valor. Esta observación corresponde a las estequiometrías de la formación de N₂ y N₂O (véanse los siguientes esquemas de reacción 5 y 6), que requieren en comparación con la formación de NO (esquema de reacción 1) menos oxígeno.

10 Oxidación de NH₃ primaria – reacciones secundarias:



La formación de NO₂, que de acuerdo con el esquema de reacción (7) requeriría una elevada cantidad de oxígeno, no tiene lugar en catalizadores de metal de platino.

15
$$4 \text{ NH}_3 + 7 \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ NO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \quad (7)$$

La formación de los productos secundarios o bien la selectividad de NO_x depende a este respecto también de la presión de funcionamiento general de la oxidación de NH₃. Cuanto más alta sea la presión, menos se reduce el rendimiento de NO_x. Los rendimientos de NO_x que pueden conseguirse según el actual estado de la técnica con distintas variantes de procedimiento (presiones de combustión) están reproducidos en la siguiente tabla (extraída de Winnacker-Küchler, Chemische Technik - Prozesse und Produkte, 5ª edición, tomo 3, capítulo 3, pág. 248-275, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA).

Presión de combustión	Contenido en NH ₃ delante de la red	Rendimiento de NO _x
atmosférica	12,0 - 12,5 % en volumen	95 – 98 %
presión media (300-600 kPa)	9,5 - 11,0 % en volumen	93 – 97 %
presión alta (700-1400 kPa)	10,0 - 11,0 % en volumen	90 – 95 %

25 Una desventaja de los catalizadores de red de metal de platino es sin embargo la estabilidad solo baja del catalizador a la alta temperatura de funcionamiento de aprox. 900 °C. Mediante la combustión del metal noble se consume el catalizador, dependiendo de la presión de combustión imperante con aprox. 0,04 - 0,4 g de Pt/t de HNO₃, de modo que el catalizador debe renovarse en intervalos regulares, dependiendo de la presión de combustión aprox. cada de 3 meses a 15 meses. Esto conduce a costes significativos, aunque una parte del platino quemado se recupera a través de distintos sistemas de captador (por ejemplo redes de Pd).

30 Debido a estos inconvenientes se realizaron una y otra vez esfuerzos para desarrollar materiales de catalizador a base de óxido de metal alternativos, para ahorrar en particular platino. Un resumen de los múltiples esfuerzos con respecto al uso de catalizadores oxidicos se ha proporcionado en Sadykov *et al.*, Appl. Catal. General A: 204 (2000), pág. 59-87. Así se usaron sobre todo en Europa del Este sistemas de catalizador que se basan en óxidos de hierro impurificados, con frecuencia también en combinación con redes de metal de platino, mientras que se operó en el hemisferio occidental predominantemente con sistemas a base de óxido de cobalto.

35 Todos estos intentos para el establecimiento de catalizadores de la oxidación de NH₃ libres de metal platino sin embargo hasta ahora no pudieron imponerse en la técnica, dado que éstos, en comparación con los catalizadores de metal de platino altamente selectivos, presentan selectividades más bajas de la formación de NO y se determina el precio del producto en instalaciones modernas para la producción de HNO₃ en más del 70 % mediante el precio de NH₃.

40 De manera reiterada sufren los catalizadores de óxido de metal de transición libres de metales nobles, potencialmente activos con las condiciones de práctica también una considerable desactivación temporal, que además de los efectos de sinterización debido a la alta carga térmica está causada con frecuencia también mediante una reducción (parcial) de los óxidos con NH₃ para dar los óxidos de menor valencia correspondientemente, que presentan en general una actividad y selectividad más baja con respecto a la formación de NO. Se mencionan en este caso por ejemplo la reducción de MnO₂ y Mn₂O₃ para dar Mn₃O₄, la reducción de CuO₂ para dar CuO, la reducción de α-Fe₂O₃ para dar Fe₃O₄ y FeO o, de manera especialmente prominente, la reducción de Co₃O₄ altamente activo para dar CoO de baja actividad.

Para contrarrestar una desactivación de este tipo, con un uso técnico de catalizadores de Co₃O₄ para la oxidación de

NH₃ en un reactor de lecho sólido de la empresa Incitec Ltd. en Australia se redispuso el lecho de catalizador de manera periódica, para reoxidar el catalizador, reducido con alta concentración de NH₃ en la parte delantera del lecho de catalizador, en la parte trasera del lecho de catalizador con oxígeno residual. A la misma idea le siguen también correspondientes trabajos de Schmidt-Szalowski *et al.* (véase para ello Appl. Catal. A: General 177 (1998) pág. 147-157), que propagan la oxidación de NH₃ a través de catalizadores de Co₃O₄ en un lecho fluidizado. Mediante la turbulencia de las partículas de catalizador debe realizarse en este caso en la parte inferior del lecho fluidizado una reoxidación continua del CoO formado con oxígeno.

Una posibilidad sometida a estudio múltiples veces adicionalmente para suprimir la reducción desactivadora de los óxidos es la impurificación, es decir la estabilización de los óxidos binarios mencionados anteriormente con otros óxidos de metal que pueden reducirse difícilmente, lo que sin embargo con frecuencia va acompañado de una reducción de la actividad específica, tal como se describe por Sadykov *et al.* en Appl. Catal. General A: 204 (2000) pág. 59-87. Se menciona en este caso a modo de ejemplo la impurificación de α -Fe₂O₃ con Al₂O₃, lo que formó base para los sistemas de catalizador de dos etapas desarrollados en los años 1970 en la URSS para la oxidación de NH₃ en combinación con una cantidad reducida de catalizadores de red de Pt/Rh convencionales. También pueden transformarse los óxidos de metales de transición mediante impurificación con otros óxidos de metal en óxidos mixtos terciarios con otras estructuras cristalinas, en los que los estados de oxidación más altos de los metales de transición presentan una capacidad de reducción principalmente baja. En este caso pueden mencionarse sobre todo estructuras de perovskita, que se caracterizan por una alta actividad con respecto a la formación de NO y una alta estabilidad química.

Así se reivindican por ejemplo en el documento US 4.812.300 A catalizadores de óxido mixto del tipo perovskita con la fórmula general ABO_{3±δ} para la oxidación de amoníaco, en la que A representa metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantánidos o actínidos, B representa uno o varios elementos de los grupos IB, IVB a VIIB y VIII. Los catalizadores deben presentar a 1000 °C una presión parcial de equilibrio de oxígeno superior a 10⁻¹³ kPa, de modo que es posible una buena transferencia del oxígeno de la red a la molécula de NH₃, sin que la integridad estructural de la perovskita se vea alterada. La prueba de los catalizadores se realizó en este caso en un aparato o bien en condiciones de la reducción programada con la temperatura (TPR) con presión ambiente y una concentración de NH₃ del 3,3 % en volumen y un contenido en oxígeno del 6,7 % en volumen en helio. Los catalizadores de perovskita especialmente preferentes contienen lantano y/o estroncio como elemento en la posición A y cobalto, níquel y/o manganeso como elemento en la posición B.

El documento WO-99/25650 A1 describe un dispositivo para la oxidación de NH₃, en el que se usan preferentemente catalizadores de óxido mixto formados de metales de tierras raras y cobalto. A modo de ejemplo se describe la oxidación del 10 % en volumen de NH₃ en aire con presión atmosférica con un óxido mixto de lantano/cerio/cobalto (relación atómica La:Ce:Co = 8:2:10).

En el documento US 3.888.792 A se describe el uso de Co₃O₄ impurificado con metales de tierras raras para la oxidación de NH₃, que debe presentar elevada selectividad y estabilidad a largo plazo en comparación con Co₃O₄ puro. La prueba de muestras seleccionadas se realizó con una relación en volumen de NH₃/aire 1/10 bajo presión atmosférica. En un ensayo a largo plazo por encima de 900 h con Co₃O₄ impurificado con Ce, en el que se realizó también un aumento de la presión temporal hasta 700 kPa, ascendía el rendimiento de NO_x siempre a más del 90 %.

En el documento WO 2009/028949 A1 se reivindican catalizadores de óxido mixto para la preparación de NO mediante reacción de una mezcla de gases que está constituida por NH₃ y O₂, que cumplen la fórmula general A_{3-x}B_xO_{9-y}. A y B se seleccionan a este respecto de metales del grupo de Mn, Cr, Co, Fe y Al. La prueba de los catalizadores se realizó con presión atmosférica con una mezcla de gases con una composición del 10 % en volumen de NH₃ en aire o del 10 % en volumen de NH₃, el 18 % en volumen de O₂ y el 72 % en volumen de argón. La selectividad de NO_x obtenida como máximo del 96 %, se consiguió con un óxido mixto de la composición Mn_{1,5}Co_{1,5}O₄.

Como otro ejemplo se menciona el documento US 3.962.138 A. En este caso se reivindican catalizadores para la oxidación de NH₃, que están constituidos por del 60-95 % de Co₃O₄, del 5-15 % de Al₂O₃ así como del 0-25 % de un óxido de torio, cerio, cinc o cadmio. La prueba de los catalizadores moldeados se realizó en un reactor con 10 cm de diámetro con una presión de 400-500 kPa con una mezcla de gases compuesta del 10 % en volumen de NH₃ en aire. Con los mejores catalizadores, que contienen en cada caso aprox. el 10 % de ThO₂, se consiguió tras el tiempo de funcionamiento de 400 h un rendimiento de NO_x de aprox. el 93-95 %. La adición de Al₂O₃ y ThO₂ provocó una mejora significativa del rendimiento de NO_x y el tiempo de exposición de los catalizadores.

El documento DE 10 2012 000 419 A1 divulga una oxidación a baja temperatura de amoníaco en la preparación de ácido nítrico mediante conducción de un flujo de gas que contiene amoníaco y oxígeno a través de una capa de soporte calentada hasta menos de 500 °C de partículas de un catalizador de óxido de LaSrCo y posterior enfriamiento del flujo de gas que contiene óxido de nitrógeno. A modo de ejemplo se describe esta reacción mediante la conversión de un flujo de gas, que contenía el 5 % en volumen de dióxido de carbono, el 5 % en volumen de agua, el 10 % en volumen de oxígeno, 200 ppm de amoníaco y como resto nitrógeno.

En el documento WO 2006/010904 A1 se describen procedimientos de oxidación, que se realizan en catalizadores

de perovskita seleccionados. Los catalizadores contienen bismuto y/o lantánidos con excepción de lantano. Como reacción modelo se describe la oxidación de amoníaco en aire.

5 El documento DE 199 03 616 A1 describe un procedimiento para la preparación de óxidos de nitrógeno con bajo grado de oxidación mediante oxidación catalítica de amoníaco en mezcla con aire y vapor de agua en un catalizador de oxidación. Se mencionan catalizadores que contienen metales nobles o catalizadores que contienen óxidos de metal.

El documento WO 01/49603 A1 divulga un óxido de cerio y óxido de manganeso así como catalizador que contiene óxido de magnesio, aluminio, cinc o calcio y un activador para la oxidación selectiva de amoníaco con oxígeno para dar óxido de dinitrógeno N_2O . La reacción se realiza a temperaturas relativamente bajas de 250 °C o inferior a esto.

10 En el documento DE 2 148 707 A se describe un catalizador para la oxidación de amoníaco para dar óxidos de nitrógeno. Éste está constituido principalmente por óxido de cobalto y está caracterizado por una superficie específica de 0,1-7 m^2/g y una porosidad de volumen/peso del 1-15 %.

15 El documento US-A-5.849.257 describe un procedimiento para la preparación de óxidos de nitrógeno, en el que se hace reaccionar amoníaco con oxígeno en presencia de vapor de agua en un catalizador de óxido de cobre/manganeso. El catalizador está caracterizado por un espectro de rayos X especial.

El documento EP 0 384 563 B1 describe un procedimiento para la oxidación de amoníaco en presencia de un catalizador de óxido de cobalto, que se ha impurificado con litio.

20 El documento US 2013/0039828 A1 divulga una estructura de catalizador, que es adecuada para un procedimiento de oxidación de amoníaco y que se caracteriza por una disposición flexible de unidades de catalizador. Los catalizadores pueden contener metales de platino o también otros metales.

25 En una publicación científica [J. Catal. 276 (2010) 306 - 313] describen Biauxque y Schuurmann el mecanismo de oxidación a alta temperatura de NH_3 para dar NO a través de un catalizador de $LaCoO_3$. Para ello se realizan entre otras cosas distintos ensayos con variación del contenido en O_2 y NH_3 , variándose en una serie de ensayos – partiendo de una concentración de NH_3 del 3 % en volumen – el contenido en oxígeno entre el 10 % en volumen y el 40 % en volumen y en otra serie de ensayos – partiendo de un contenido en oxígeno del 20 % en volumen – el contenido en NH_3 entre el 1 % en volumen y el 5 % en volumen. A este respecto se encontraron en cuanto al rendimiento de NO_x obtenida una dependencia negativa de la presión parcial de O_2 y una dependencia positiva de la presión parcial de NH_3 . Es decir con presión parcial de O_2 creciente y presión parcial de NH_3 decreciente se observó un aumento de la formación de N_2 y N_2O , lo que contrasta con el comportamiento conocido de los catalizadores de platino para la oxidación de NH_3 .

En Catal. Lett. (2011) 141: 1215-8 describen Tianfeng Hou *et al.* la oxidación catalítica de amoníaco para dar monóxido de nitrógeno en presencia de catalizadores de perovskita del tipo $LaMnO_3$ y $LaVO_4$.

35 En muchos de los casos citados anteriormente del estado de la técnica se somete a estudio, tal como es habitual en el procedimiento clásico de Ostwald, la oxidación de NH_3 en aire, o bien se ajusta en los ejemplos prácticos una correspondiente relación en volumen de O_2/NH_3 de al menos 1,9. Casi siempre están limitados los estudios o bien los datos publicados además a las condiciones atmosféricas, que proporcionan selectividades claramente más altas de la formación de NO que lo que ha de esperarse para presiones elevadas.

40 No obstante no se consigue la alta escala de los rendimientos de NO_x establecida con los catalizadores de red de Pt/Rh. Esto se aplica en particular también con altos rendimientos de NH_3 , es decir con una alta concentración de entrada del 10 % en volumen y elevada presión de funcionamiento, que son ventajosas y habituales para un funcionamiento técnico debido entonces a pequeños tamaños de aparatos y un ajuste óptimo con la siguiente absorción de NO/NO_2 . Así se reduce habitualmente el rendimiento de NO_x con elevada concentración o bien elevada presión (parcial) de amoníaco. Esto es en particular el caso para catalizadores a base de óxidos conocidos tal como por ejemplo Co_3O_4 (véase por ejemplo Andrew, S.P.S.; Chinchén, G.C., "The loss in selectivity of a cobalt oxide ammonia oxidation catalyst" en "Studies in surface science and catalysis"; 6(1980), pág. 141-148, (Catalyst deactivation : proceedings of an international symposium, Antwerp, octubre 13-15, 1980)), que presentan una actividad claramente más baja en comparación con catalizadores a base de platino metálicos. Una alta presión parcial de amoníaco requiere en medida reforzada reacciones secundarias y posteriores indeseadas, que conducen a la formación de N_2 o también N_2O .

50 En la aplicación industrial no desempeñan ningún papel los catalizadores de óxido de metal de transición para la oxidación de NH_3 por tanto, a excepción de la combinación mencionada ocasionalmente de catalizadores a base de óxido de hierro con redes de metal noble a pesar de múltiples esfuerzos.

55 Ahora como antes se usan en este caso catalizadores de red de Pt/Rh casi sin excepción. Tal como se ha mencionado anteriormente puede diferenciarse a este respecto dependiendo de la presión de funcionamiento de la combustión de NH_3 (presión atmosférica / presión media / alta presión) y el nivel de presión imperante de la absorción de NO_x en la torre de absorción entre distintas variantes de procedimiento o bien de instalación. (véase

también Winnacker-Küchler, Chemische Technik - Prozesse und Produkte, 5ª edición, tomo 3, capítulo 3, pág. 248-275, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005; Thiemann, M., Scheibler, E., Wiegand, K. W. Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000).

5 Son importantes actualmente a este respecto sobre todo el denominado procedimiento de una sola presión o de monopresión, en el que se usan presión media o alta presión tanto para la combustión de NH_3 como también para la absorción de NO_x y el denominado procedimiento de dos presiones con combustión de NH_3 con presión media y absorción de NO_x con alta presión. Las instalaciones habituales anteriormente con combustión con presión atmosférica y absorción con presión media se han remplazado actualmente en gran parte por los procedimientos de una sola presión o bien de dos presiones más económicos con mayores capacidades.

10 La figura 1 muestra una diagrama de flujo simplificado de una instalación de monopresión media típica.

Así contienen las instalaciones para la preparación de HNO_3 normalmente un evaporador de NH_3 para la facilitación de NH_3 gaseoso, un compactador de aire para el aire de combustión, un reactor de oxidación de NH_3 para el alojamiento de los catalizadores de red de Pt con refrigerador de gas de procedimiento integrado, distintos intercambiadores de calor o bien refrigeradores y condensadores para el enfriamiento posterior del gas de procedimiento o bien para el calentamiento del gas residual que abandona la torre de absorción, una torre de absorción para la absorción de NO_x y formación de HNO_3 , un reactor para la separación (catalítica) de NO_x y eventualmente N_2O residual contenido en el gas residual así como una turbina de gas residual para la recuperación de energía con la distensión del gas residual en la atmósfera. En instalaciones de dos presiones se encuentra, dispuesta entre el reactor de oxidación de NH_3 y la torre de absorción, una etapa de compresión adicional para la compactación del gas de procedimiento hasta la presión de absorción deseada.

20 Los documentos US 2012/0183467 A1 y WO 01/49603 A1 y EP 0 799 792 A1 y WO 2006/010904 A1 describen otros dispositivos y procedimientos para la oxidación, en particular también catalizadores especialmente para la oxidación de amoníaco.

Objetivo

25 El objetivo de la presente invención es facilitar, basándose en catalizadores de óxido de metal de transición, un procedimiento mejorado y una instalación adecuada para ello para la oxidación de NH_3 , que está caracterizado por elevados rendimientos en NO_x en comparación con los rendimientos conseguidos hasta ahora con estos catalizadores. Además debe caracterizarse el procedimiento mediante tiempos de exposición del catalizador largos así como bajos costes de catalizador.

Descripción de la invención

Este objetivo se soluciona mediante la facilitación de un procedimiento de oxidación de amoníaco con oxígeno en presencia de catalizadores que contienen al menos un óxido de metal de transición, que no es ningún óxido de un metal de platino, en el que la relación de las cantidades molares de O_2 y NH_3 en el gas de reacción alimentado al catalizador en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida en el lecho de catalizador se ajusta hasta un valor claramente por debajo de la relación convencional de 1,9 mol/mol, de modo que se consigue un alto rendimiento de NO_x , y en el que se usan otros catalizadores distintos a los catalizadores de red de metal de platino comercialmente disponibles usados hasta ahora.

35 Así se ha encontrado sorprendentemente por nosotros que en el caso de uso de catalizadores no de metal de platino, es decir de catalizadores de óxido de metal de transición seleccionados tal como por ejemplo LaCoO_3 o LaMnO_3 , puede aumentarse significativamente el rendimiento del producto de valor NO_x , cuando el contenido en oxígeno o bien la relación de O_2/NH_3 en la mezcla gaseosa de productos de partida se ajusta de modo que se haga reaccionar casi todo el oxígeno con amoníaco de acuerdo con las reacciones de oxidación primarias (esquemas de reacción 1, 5, 6 y 7) y no quede nada o tan solo poco oxígeno residual en el gas de producto resultante. Un alto exceso en oxígeno, tal como es habitual en caso contrario, tiene en este caso una acción negativa.

45 Ha resultado que mediante reducción del contenido en oxígeno o bien de la relación molar de oxígeno con respecto a amoníaco antes de la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida en el lecho de catalizador puede elevarse el rendimiento de NO_x también con elevada presión parcial de NH_3 , es decir elevada presión total o elevada concentración de NH_3 hasta valores que, por el contrario, pueden conseguirse solo con catalizadores de metal de platino (redes de Pt/Rh).

50 Así se refiere la presente invención a un procedimiento para la oxidación de amoníaco con oxígeno en presencia de catalizadores, que contienen al menos un óxido de metal de transición, que no es ningún óxido de un metal de platino, en el que la relación de las cantidades molares de oxígeno con respecto a amoníaco en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida en el lecho de catalizador se ajusta hasta valores de 1,25 - 1,75 mol de O_2 /mol de NH_3 y la temperatura en la salida del gas de producto del lecho de catalizador asciende a entre 700 °C y 950 °C.

55 En particular se encuentra la relación molar que va a ajustarse de acuerdo con la invención de oxígeno con respecto

a amoníaco en el intervalo de 1,30 - 1,75 mol de O_2 /mol de NH_3 , de manera especialmente preferente se ajusta una relación de 1,35 - 1,60 mol de O_2 /mol de NH_3 y de manera muy especialmente preferente se ajusta una relación de 1,35-1,50 mol de O_2 /mol de NH_3 .

5 En caso de la realización de una variante preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se selecciona la relación de las cantidades molares de oxígeno con respecto a amoníaco de la mezcla gaseosa de productos de partida en la entrada en el lecho de catalizador de modo que ésta se encuentre en el intervalo entre 0,1 mol de O_2 /mol de NH_3 por debajo y 0,4 mol de O_2 /mol de NH_3 por encima de una relación molar óptima, siendo la relación molar óptima aquella relación de las cantidades molares de oxígeno con respecto a amoníaco en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida en el lecho de catalizador, con la que se consigue un máximo del rendimiento de NO_x .

De manera especialmente preferente se encuentra la relación de las cantidades molares de oxígeno con respecto a amoníaco en la entrada en el lecho de catalizador entre 0,05 mol de O_2 /mol de NH_3 por debajo y 0,3 mol de O_2 /mol de NH_3 por encima de la relación óptima, de manera especialmente ventajosa entre 0,025 mol de O_2 /mol de NH_3 por debajo y 0,25 mol de O_2 /mol de NH_3 por encima de la relación óptima.

15 La determinación de la relación molar óptima de O_2/NH_3 o bien del contenido en oxígeno óptimo puede realizarse por medio de una serie de ensayos correspondientes en la condiciones de procedimiento deseadas de manera concreta, o sea con un catalizador seleccionado en una instalación definida, con velocidad espacial y velocidad de flujo definida, con temperatura de salida o entrada definida, presión definida y medio de reacción definido que contiene oxígeno y una cantidad definida de amoníaco. A este respecto se selecciona con concentración de NH_3 constante la concentración de oxígeno en la entrada en el lecho de catalizador de modo que la correspondiente relación de O_2/NH_3 molar se encuentre entre una relación de O_2/NH_3 mínima, de por ejemplo 1,25 mol/mol y una relación de O_2/NH_3 máxima, de por ejemplo 1,75 mol/mol, varía ésta preferentemente con un incremento seleccionado, por ejemplo un incremento inferior o igual a 0,1 mol de O_2 /mol de NH_3 , y determina el rendimiento de NO_x conseguido en cada caso. Aquella relación molar de oxígeno con respecto a amoníaco, que con las condiciones de reacción por lo demás iguales proporciona el rendimiento máximo de NO_x , es entonces la relación óptima de oxígeno con respecto a amoníaco.

En otra variante preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se ajusta la relación de las cantidades molares de oxígeno con respecto a amoníaco en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida en el lecho de catalizador hasta valores inferiores o iguales a 1,75 mol de O_2 /mol de NH_3 , preferentemente hasta valores inferiores o iguales a 1,60 mol de O_2 /mol de NH_3 y de manera especialmente preferente hasta valores inferiores o iguales a 1,50 mol de O_2 /mol de NH_3 , ascendiendo el contenido en oxígeno en el gas de producto en la salida deslecho de catalizador a al menos el 0,3 % en volumen, preferentemente a al menos el 0,4 % en volumen y en particular preferentemente a al menos el 0,5 % en volumen.

En una forma de realización preferente de esta variante preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se establece una relación molar adecuada de acuerdo con la invención de O_2/NH_3 inferior o igual a 1,75 mol de O_2 /mol de NH_3 o bien un contenido en oxígeno adecuado de acuerdo con la invención de la mezcla gaseosa de productos de partida en la entrada del lecho de catalizador mediante el contenido en oxígeno del gas de producto en la salida del lecho de catalizador, seleccionándose una relación molar adecuada de acuerdo con la invención de O_2/NH_3 o bien – con concentración de entrada de NH_3 predeterminada – un contenido en oxígeno adecuado de acuerdo con la invención en la entrada del lecho de catalizador de modo que el contenido en oxígeno en el gas de producto en la salida del lecho de catalizador resulte entre el 0,3 % en volumen y el 10,0 % en volumen, preferentemente entre el 0,4 % en volumen y el 6,0 % en volumen, y de manera especialmente preferente entre el 0,5 y el 4,0 % en volumen, ascienda muy especialmente a entre el 0,3 % en volumen y el 2,0 % en volumen, en particular a entre el 0,4 % en volumen y el 2,0 % en volumen, de manera sumamente preferente a entre el 0,5 % en volumen y el 1,5 % en volumen.

El ajuste práctico de la relación de O_2/NH_3 adecuada de acuerdo con la invención puede realizarse para determinadas condiciones de procedimiento, o sea con un catalizador seleccionado en una instalación definida, con velocidad espacial y velocidad de flujo definida, con temperatura de salida o entrada definida, presión definida y medio de reacción definido que contiene oxígeno y amoníaco, por ejemplo de modo que con estas condiciones de procedimiento partiendo de una relación de O_2/NH_3 predeterminada, por ejemplo partiendo de una relación de O_2/NH_3 convencional de 1,9 mol/mol o en particular partiendo de una relación de O_2/NH_3 de 1,75 mol/mol, con una cantidad fija de amoníaco se reduzca el contenido en oxígeno en la entrada del lecho de catalizador tanto hasta que en el gas de producto en la salida del lecho de catalizador estén presentes o bien se detecten los contenidos en oxígeno bajos mencionados anteriormente.

55 La determinación del contenido en NO_x y O_2 en la salida del lecho de catalizador puede realizarse con procedimientos conocidos por el experto. Por ejemplo puede realizarse el contenido en NO_x con analizadores IR/UV usando células de medición de gas calentadas. Como analizadores se tienen en cuenta por ejemplo FT-IR de múltiples componentes o sistemas de un solo componente con varios canales IR o bien UV. Como alternativa puede medirse el contenido en NO_x también con un analizador de quimioluminiscencia con convertidor conectado previamente para la reducción de NO_2 para dar NO. El contenido en oxígeno puede medirse entre otras cosas

ventajosamente con un analizador calentado para la medición del paramagnetismo o una sonda de zirconio.

También puede determinarse el contenido en oxígeno del gas de producto en la salida del lecho de catalizador de manera computacional como diferencia del contenido en oxígeno de la mezcla gaseosa de productos de partida en la entrada del lecho de catalizador y el consumo de oxígeno en el lecho de catalizador. El consumo de oxígeno en el lecho de catalizador resulta a este respecto partiendo de las concentraciones de salida de los componentes N_2 , NO , NO_2 y N_2O o bien las selectividades de producto derivadas de esto de la concentración de entrada de NH_3 y de las correspondientes relaciones estequiométricas de O_2/NH_3 de acuerdo con las ecuaciones (1), (5), (6) y (7).

El procedimiento de acuerdo con la invención se hace funcionar preferentemente con presiones de 100 kPa abs. a 1000 kPa abs., de manera especialmente preferente con presiones de 150 kPa abs. a 600 kPa abs., de manera muy especialmente preferente con presiones de 200 kPa abs. a 5 kPa abs.

La concentración de NH_3 en la entrada en el reactor de oxidación en el procedimiento de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 1-17 % en volumen, de manera especialmente preferente a del 4-15 % en volumen, en particular a del 7-14 % en volumen. El límite superior del contenido en NH_3 se determina a este respecto ventajosamente por el límite de explosión inferior de la mezcla de NH_3 -oxígeno, que también depende de otros componentes de gas posibles, tal como por ejemplo vapor de agua.

Para cada porcentaje en volumen de amoníaco en la mezcla de gases, que se hace reaccionar químicamente sobre los catalizadores, se libera una cantidad de calor determinada, que en el caso de una mezcla de productos de partida de NH_3 en aire corresponde a un aumento de la temperatura entre la mezcla de productos de partida y la mezcla de productos de aprox. 68 K con condiciones adiabáticas. Con temperatura predeterminada de manera condicionada por la instalación de la mezcla de entrada que contiene amoníaco y oxígeno se predetermina por tanto la temperatura en el flujo de gas de procedimiento en la salida del catalizador de oxidación mediante la concentración de amoníaco de la mezcla de gases en la entrada del catalizador de oxidación.

El catalizador usado de acuerdo con la invención desarrolla su máxima potencia preferentemente en un intervalo de temperatura más bajo que los catalizadores metálicos a base de platino. La temperatura en la salida del lecho de catalizador, por ejemplo de la disposición del cuerpo moldeado de catalizador, puede ajustarse de acuerdo con la invención preferentemente entre 750 °C – 850 °C (medida en la salida de la mezcla de gases del lecho de catalizador o bien en caso de varios lechos de catalizador en la salida del último lecho de catalizador). Esto puede conseguirse mediante ajuste de la temperatura de entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida y/o de la concentración de amoníaco en la mezcla gaseosa de productos de partida.

Además, la extensión espacial más grande de la disposición de los cuerpos moldeados de catalizador usados de acuerdo con la invención en comparación con las redes de catalizador metálicas a base de platino permite el funcionamiento politrópico mediante la evacuación o bien conducción de descarga parcial del calor de reacción. esto puede conseguirse por ejemplo mediante enfriamiento de las paredes del reactor o mediante colocación de dispositivos de refrigeración integrados en la disposición de catalizador.

Tal como se ha mencionado ya, la alta actividad de los cuerpos moldeados de catalizador permite una baja temperatura de arranque o bien baja temperatura de soplado "blow-out" y con ello una baja temperatura de entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida que contiene NH_3 y oxígeno en el (primer) lecho de catalizador, por ejemplo en una disposición de cuerpos moldeados de catalizador. Esta temperatura de entrada puede ascender a entre 20 °C y 300 °C, preferentemente a entre 50 °C y 200 °C, de manera especialmente preferente a entre 50 °C y 150 °C.

Catalizadores

Para el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados básicamente todos los catalizadores, que contienen como componente activo al menos un óxido de metal de transición, que no es ningún óxido de un metal de platino.

Un metal de platino es a este respecto en el contexto de esta descripción un elemento del 5° y 6° periodo de los grupos 8 a 10 del sistema periódico de los elementos, o sea un elemento del grupo de Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt.

Los catalizadores usados de acuerdo con la invención muestran en las condiciones de funcionamiento del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir con una relación de NH_3/O_2 ajustada de acuerdo con la invención en el intervalo entre 0,1 mol de $O_2/mol NH_3$ por debajo y 0,4 mol de O_2/mol de NH_3 por encima de la relación molar óptima sorprendentemente elevados rendimientos de NO_x , en comparación con los rendimientos de NO_x con las condiciones de funcionamiento de los procedimientos convencionales para la oxidación de amoníaco, con las que la relación de las cantidades molares de oxígeno y amoníaco en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida en el catalizador asciende al menos a 1,9 mol de O_2/mol de NH_3 .

Por consiguiente, los catalizadores usados de acuerdo con la invención con las condiciones de funcionamiento del procedimiento de acuerdo con la invención permiten rendimientos de NO_x , que pueden ser comparables o incluso mejores que los rendimientos de NO_x en el procedimiento de Ostwald usando catalizadores de red de metal de

platino disponibles comercialmente.

En particular son adecuados catalizadores que contienen óxidos de metales de transición, que no son óxidos de metales de platino y con la condición mencionada anteriormente no permiten ninguna reducción irreversible para dar óxidos de valencia inferior activamente inferiores.

5 En este sentido pueden usarse por tanto en particular catalizadores que contienen óxidos de metales de transición estabilizados, es decir impurificados, que no son óxidos de los metales de platino o contienen óxidos mixtos de estos óxidos de metal de transición. Ejemplos de óxidos de metales de transición impurificados son por ejemplo óxidos de hierro impurificados con por ejemplo óxido de bismuto, óxido de cromo u óxido de manganeso.

10 Los óxidos mixtos que pueden usarse presentan de manera especialmente preferente una estructura de espinela, delafosita o de manera especialmente preferente una estructura de perowskita o brownmillerita.

15 Las perowskitas usadas de acuerdo con la invención presentan preferentemente la estructura $ABO_{3-\delta}$, en la que A representa cationes mono-, di- o trivalentes y B representa cationes tri-, tetra- o pentavalentes, el radio iónico de A es mayor que el radio iónico de B y δ es un número entre 0,001 y 1,5, preferentemente entre 0,01 y 0,9 y de manera especialmente preferente entre 0,01 y 0,5. En las perowskitas usadas de acuerdo con la invención pueden encontrarse también mezclas de distintos cationes A y/o cationes B.

Las brownmilleritas usadas de acuerdo con la invención presentan normalmente la estructura $A_2B_2O_{5-\delta}$, en la que A, B y δ tienen los significados definidos anteriormente. También en las brownmilleritas usadas de acuerdo con la invención pueden encontrarse mezclas de distintos cationes A y/o cationes B.

20 Los cationes B pueden aparecer dentro de un compuesto preferentemente en varios estados de oxidación. Una parte o también todos los cationes del tipo B pueden ser sin embargo también cationes trivalentes o de valencia superior con estado de oxidación constante.

25 El uso de perowskitas de la fórmula molecular general $ABO_{3\pm\delta}$ y/o de brownmilleritas de la fórmula molecular general $A_2B_2O_{5\pm\delta}$, cuya posición A está ocupado en más del 50 %, preferentemente más del 80 %, de manera especialmente preferente por más del 95 %, por uno o varios elementos seleccionados del grupo de los metales de tierras raras y metales alcalinotérreos y cuya posición B se ocupa en más del 50 %, preferentemente más del 80 %, de manera especialmente preferente por más del 95 %, por uno o varios elementos seleccionados del grupo de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, es a este respecto especialmente ventajoso. De esto a su vez se prefiere en particular Co. Un compuesto de perowskita especialmente adecuados es $LaCoO_{3\pm\delta}$ con δ entre 0,01 y 0,5.

30 Como otros agentes de impurificación son adecuados en particular metales de transición, cuyos óxidos existen preferentemente en el estado tetravalente, tal como por ejemplo Ce o Mn.

35 Naturalmente pueden añadirse a los catalizadores usados de acuerdo con la invención bajas cantidades de metales de platino o bien de óxidos de metales de platino, por ejemplo de hasta el 10 % en peso, en particular de hasta el 5 % en peso, con respecto al (a los) componente(s) activo(s) de catalizador. También la presencia de otros (óxidos de) metales, que se usan habitualmente como impurificaciones adicionales, es posible. Ejemplos de tales impurificaciones son metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos. También estas impurificaciones se encuentran – en caso de que estén presentes – solo en bajas cantidades, por ejemplo en cantidades de hasta el 10 % en peso, en particular de hasta el 5 % en peso, con respecto al (a los) componente(s) activo(s) de catalizador.

40 De la preparación de los componentes catalíticamente activos o bien óxidos de metales de transición usados en el procedimiento de acuerdo con la invención, así como su conformación, se ocupará en este punto solo a modo de ejemplo, dado que el experto conoce distintos procedimientos de preparación adecuados para este fin a partir de la práctica. A continuación se describirán las tecnologías que corresponden al estado de la técnica, que pueden servir para la preparación de los componentes catalíticamente activos.

45 Los componentes catalíticamente activos usados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse por medio de reacción de cuerpos sólidos. Para ello se usan habitualmente como materiales de partida mezclas de óxidos, óxidos binarios, o agentes formadores de óxidos, por ejemplo carbonatos. Los materiales de partida se mezclan íntimamente en una composición adaptada a la fase objetivo y a continuación se calcina. Con condiciones de calcinación se forman las fases catalíticamente activas en forma de cristalitas.

50 Para el aumento de la homogeneidad de la mezcla de partida se realiza con frecuencia una molienda intensiva de las sustancias de partida, eventualmente con adición de coadyuvantes, tal como por ejemplo agua. Para el aumento de la conversión de la fase cristalina deseada pueden realizarse de manera alterna varias etapas de molienda y calcinación. Tras el establecimiento de un grado de cristalinidad suficiente de la fase objetivo se realiza, por ejemplo mediante molienda seca, el ajuste de un tamaño de partícula, que es adecuado para otras etapas de procesamiento de conformación para la generación de los cuerpos moldeados de catalizador, tal como extrusión o prensado.

55 Otro procedimiento de preparación adecuado consiste en la técnica de precipitación, en la que los materiales de partida se obtienen mediante precipitación en soluciones. Como precursores de óxidos de metal pueden servir para

ello por ejemplo hidróxidos de metal o cationes metálicos complejados, por ejemplo como citratos u oxalatos, que pueden precipitarse en soluciones de sal metálica, que pueden contener solo el componente primario o el componente primario y secundario, con reactivos de precipitación. Como reactivos de precipitación son adecuados por ejemplo álcalis, tal como amoníaco, o carbonato de amonio.

5 Además puede servir para la preparación de precursores de los óxidos de metal la hidrólisis de alcóxidos. Como técnica especial puede usarse la denominada síntesis de sol-gel, en la que en lugar de soluciones se parte de sistemas coloidales estables. Como agentes de hidrólisis pueden servir en el caso de alcóxidos por ejemplo agua o distintos alcoholes. La estequiometría de las fases de óxido de metal que van a prepararse se predetermina mediante elección adecuada de las relaciones de cantidad de los compuestos de partida, por ejemplo sales metálicas o alcóxidos.

10 Los precursores de óxido de metal así preparados se procesan mediante filtración, lavado y secado. En la etapa de calcinación entonces siguiente se produce la formación de las fases de óxido de metal, que pueden homogeneizarse posteriormente mediante etapas de molienda y calcinación alternas. Siguen otras etapas del procesamiento de polvo, en particular molienda y fraccionamiento para hacer accesibles los polvos obtenidos de una conformación mediante por ejemplo extrusión o compresión.

15 Los componentes catalíticamente activos pueden prepararse también por medio de reacciones de pirólisis. Para ello se hacen reaccionar sustancias de partida que contienen metal, por ejemplo sales metálicas, compuestos organometálicos o productos obtenidos por medio de tecnología de precipitación en reacción fuertemente exotérmica con altas temperaturas por ejemplo de hasta 1000 °C. A los materiales de partida pueden añadirse en este tipo de preparación agentes de oxidación, por ejemplo nitrato de amonio, y combustibles orgánicos tal como urea, ácido cítrico o glicina. La reacción de pirólisis puede iniciarse partiendo de soluciones, suspensiones o sólidos. Con este procedimiento puede ajustarse la estequiometría de la fase objetivo mediante disposición adecuada de los compuestos de partida. Los polvos resultantes son de alta pureza de fases con superficie específica alta a muy alta.

20 Para la conformación del polvo de óxido de metal de transición preparado pueden introducirse o bien incrustarse estos y otros componentes activos o bien co-componentes en una matriz discrecional, preferentemente cerámica o pueden aplicarse sobre un soporte discrecional, preferentemente cerámico.

25 Se prefiere material cerámico que se basa en óxidos, carburos o nitruros de los elementos seleccionados del grupo de Si, Al, Mg, Zr y B; en particular se prefieren materiales cerámicos tal como cordierita, mullita, óxido de magnesio o muy especialmente carburo de silicio, que está caracterizado por una alta resistencia química y mecánica y excelente conductividad térmica.

30 Además es especialmente adecuado y se prefiere en el sentido de la invención el uso de catalizadores completos, es decir de cuerpos moldeados que están constituidos esencialmente por material catalíticamente activo. Así debían estar constituidos los cuerpos moldeados de catalizador en más del 70 %, preferentemente en más del 80 %, de manera especialmente preferente en más del 85 %, con respecto al peso total del cuerpo moldeado, por material catalíticamente activo.

35 El cuerpo moldeado de catalizador puede encontrarse como cuerpo moldeado de cualquier tamaño y geometría, preferentemente en geometrías que presentan una relación grande de superficie con respecto a volumen y con el flujo a través del cual se genera una pérdida de presión a ser posible baja. Se prefieren cuerpos moldeados, con los que la relación de superficie con respecto a volumen ascienda a de 0,5 a 10 mm⁻¹, en particular a de 1-5 mm⁻¹. Son típicas todas las geometrías conocidas en la catálisis, tal como por ejemplo cilindro, cilindro hueco, cilindro de múltiples orificios, anillos, fracción de granulado, trilóbulos o estructuras de panal. Se prefieren especialmente monolitos en forma de panal o los denominados minilitos, es decir cuerpos moldeados en forma de panal muy pequeños, que se usan en general como material a granel. Los cuerpos moldeados pueden prepararse mediante procedimientos de conformación conocidos en el procesamiento cerámico, tal como por ejemplo prensado en seco, granulación o extrusión.

40 La disposición de los cuerpos moldeados de catalizador puede estar realizada por ejemplo como apilamiento sin regla o como empaquetamiento ordenado.

Reactor

45 El reactor de oxidación de amoníaco usado de acuerdo con la invención puede configurarse como un reactor de oxidación de amoníaco convencional o "quemador". Esto es especialmente ventajoso en el caso de reequipamiento de instalaciones existentes, dado que no son necesarias o solo modificaciones mecánicas irrelevantes. Con frecuencia se encuentran las redes de Pt/Rh sobre un apilamiento suelto de anillos cerámicos. En el procedimiento de acuerdo con la invención puede incorporarse el cuerpo moldeado de catalizador entonces en lugar de las redes de Pt/Rh y anillos cerámicos, tal como se ha mencionado ya anteriormente, como apilamiento o como empaquetamiento ordenado, por ejemplo de cuerpos de panal en el reactor. En el borde del reactor deben tomarse precauciones especiales por regla general, para impedir que una parte de la mezcla gaseosa de productos de partida que contiene amoníaco/oxígeno fluya pasando por delante del catalizador. Tales precauciones pueden ser por ejemplo tiras metálicas impermeables a gases estables a alta temperatura, que están unidas con la pared del

reactor y sobre las que se apoyan parcialmente el apilamiento de catalizador o bien los elementos exteriores del empaquetamiento de catalizador ordenado.

5 Justamente en caso de nuevas instalaciones puede ser de gran ventaja usar formas de construcción alternativas a la forma de construcción clásica de reactores de oxidación de amoníaco, que están caracterizadas por un gran diámetro con altura muy baja en dirección del flujo del empaquetamiento del catalizador. En caso de una reducción de la sección transversal del flujo de entrada pueden reducirse así posibles dificultades con la distribución uniforme de la mezcla de gases que se introduce. Se prefiere especialmente un flujo rápido del lecho de catalizador con bajos tiempos de permanencia, dado que mediante esto se suprimen reacciones secundarias indeseadas, tal como la descomposición catalítica del NO formado y además es posible un modo de construcción del reactor de oxidación de amoníaco compacto, que ahorra espacio. Para otras posibles configuraciones del reactor de oxidación de amoníaco, equipado con el catalizador usado de acuerdo con la invención, se remite al documento WO 2008/148487A1.

10 Preferentemente se hace funcionar el procedimiento de acuerdo con la invención con velocidades espaciales de 50.000 h^{-1} a 500.000 h^{-1} , de manera especialmente preferente entre 100.000 h^{-1} y 300.000 h^{-1} . A este respecto se entiende en el contexto de esta descripción por el término velocidad espacial el cociente de proporciones en volumen de mezcla de gases (medidas a 273,15 K y 101,325 kPa) por hora con respecto a una proporción en volumen de catalizador, es decir del volumen de apilamiento o empaquetamiento. La velocidad espacial puede ajustarse por consiguiente a través del flujo volumétrico del gas y/o a través del volumen del catalizador o bien su cantidad.

20 Independientemente de qué modo de construcción se prefiera en la respectiva aplicación, está equipado el reactor de oxidación de amoníaco del procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente con un dispositivo para el encendido de la reacción sobre el catalizador. Por ejemplo puede usarse para este fin una llama de hidrógeno dirigida sobre el lado de entrada de gas del cuerpo moldeado de catalizador de una lanza móvil.

Realización del procedimiento

25 La relación molar de acuerdo con la invención de O_2/NH_3 en el flujo de gas en la entrada en el catalizador de oxidación puede realizarse técnicamente de manera distinta.

30 De manera más sencilla puede añadirse a un flujo de aire una cantidad de este tipo de NH_3 gaseoso, de modo que resulte la relación molar deseada de O_2/NH_3 . Una relación de 1,25-1,75 mol de O_2/mol de NH_3 corresponde en este caso a un contenido en NH_3 del 14,4 % en volumen - 10,7 % en volumen, una relación de 1,3-1,75 mol de O_2/mol de NH_3 corresponde a un contenido en NH_3 del 13,9 % en volumen - 10,7 % en volumen y una relación de 1,35-1,6 mol de O_2/mol de NH_3 corresponde a un contenido en NH_3 del 13,5 % en volumen - 11,6 % en volumen.

Otra etapa posible para el ajuste de la relación molar de acuerdo con la invención de O_2/NH_3 consiste en que a la combustión de NH_3 junto con el aire o bien en su lugar se alimenta por ejemplo un flujo de gas que contiene menos del 20 % en volumen, preferentemente menos del 10 % en volumen, de manera especialmente preferente menos del 5 % en volumen de oxígeno.

35 Cuando el procedimiento de acuerdo con la invención para la oxidación de NH_3 está integrado en un proceso para la preparación de ácido nítrico o caprolactama, puede alimentarse a la combustión de NH_3 junto con el aire o bien en su lugar preferentemente una cierta proporción del gas residual con bajo contenido en oxígeno, por ejemplo extraído tras un reactor de la purificación de gas residual para la reducción de N_2O y NO_x . Esto está representado a modo de ejemplo en la figura 2 para una instalación de HNO_3 de dos presiones. En este caso se destensa el flujo de gas residual (210) purificado antes de la alimentación en la combustión de NH_3 aún mediante una turbina (11) hasta el nivel de presión correspondiente de la combustión de NH_3 .

El gas residual purificado, reconducido debía presentar un contenido en oxígeno de < 5 % en volumen, en particular < 3 % en volumen, muy especialmente < 2 % en volumen. El contenido residual de NO_x debía ascender a < 20 ppmv, preferentemente a < 10 ppmv, de manera especialmente preferente a < 5 ppmv.

45 También puede repartirse el flujo de aire alimentado a la combustión de NH_3 por ejemplo mediante una adsorción por cambio de presión, mediante una descomposición criogénica o también por medio de membranas, por ejemplo con una membrana cerámica que conduce aniones oxígeno, en un flujo parcial con contenido en O_2 reducido y un flujo enriquecido en O_2 . Una forma de realización de este tipo está reproducida en la figura 3 a modo de ejemplo. Al flujo parcial con contenido en O_2 reducido con un contenido en O_2 de por ejemplo el 13 % en volumen de O_2 se añade entonces el NH_3 que va a quemarse, por ejemplo el 10 % en volumen, mientras que el flujo parcial rico en O_2 se alimenta al gas de procedimiento tras la oxidación de NH_3 primaria.

55 Además puede ajustarse la relación de O_2/NH_3 de acuerdo con la invención antes de la alimentación del NH_3 y el contacto con el catalizador de oxidación de NH_3 también mediante dilución del flujo de gas que contiene O_2 con vapor de agua. El vapor de agua puede condensarse de nuevo entonces tras la combustión de NH_3 con enfriamiento del flujo de gas de procedimiento antes de la entrada en la torre de absorción con formación de ácido débil.

También es concebible la adición de otros componentes de gas inertes para la dilución del flujo de gas que contiene

O₂.

Las posibilidades mencionadas anteriormente para el ajuste de la relación molar de acuerdo con la invención de O₂/NH₃ no representan ningún listado concluyente y pueden usarse además también en combinación discrecional.

Instalaciones

5 La invención se refiere también a una instalación para la oxidación de amoníaco que comprende

A) un reactor (3) para la oxidación de amoníaco equipado con al menos una conducción de alimentación para una mezcla gaseosa de productos de partida con al menos una conducción de descarga para un gas de procedimiento,

10 B) un catalizador (3a) en el interior del reactor (3), que contiene al menos óxido de metal de transición, que no es ningún óxido de un metal de platino, y

C) un dispositivo para el ajuste de una relación molar de oxígeno con respecto a amoníaco inferior o igual a 1,75 mol/mol en la mezcla gaseosa de productos de partida mediante mezclado de un flujo de gas que contiene oxígeno con un contenido en O₂ <20 % en volumen con una cantidad seleccionada de amoníaco, en el que se genera el flujo de gas que contiene oxígeno

15 c1) mediante un dispositivo para la dilución de un flujo de aire con un flujo de gas que contiene menos del 20 % en volumen, preferentemente menos del 10 % en volumen, de manera especialmente preferente menos del 5 % en volumen de oxígeno o

c2) mediante un dispositivo para el empobrecimiento de oxígeno de una mezcla de gases que contiene oxígeno, preferentemente de aire o

20 c3) mediante una combinación de las medidas c1 y c2.

La instalación de acuerdo con la invención puede hacerse funcionar con presión elevada. En esta variante contiene la instalación al menos un compactador (1), mediante el cual se comprime un flujo de gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire, y se alimenta a un reactor (3) para la oxidación de amoníaco. La alimentación del amoníaco al reactor (3) puede realizarse mediante introducción del amoníaco en el flujo de gas que contiene oxígeno comprimido.

25 La distensión de los gases de procedimiento procedentes del reactor (3) o procedentes de partes de la instalación conectadas posteriormente al reactor (3) hasta la presión ambiente se realiza aguas abajo tras abandonar el reactor (3) o las partes de la instalación conectadas posteriormente al reactor (3) mediante medidas adecuadas conocidas por el experto. Si se usa la instalación de acuerdo con la invención por ejemplo para la generación de ácido nítrico, entonces se mezcla el óxido de nitrógeno generado en el reactor (3) con gas secundario que contiene oxígeno, por ejemplo con aire secundario, se oxida para dar NO₂ y se introduce en una torre de absorción (8), donde se realiza la reacción del NO₂ con agua para dar ácido nítrico. El gas residual que contiene óxidos de nitrógeno procedente de la torre de absorción (8) abandona ésta, se alimenta a una purificación (9) de gas residual, abandona ésta como gas residual purificado, se alimenta a continuación a una turbina (10) de gas residual, donde se destensa con obtención de energía y se descarga al ambiente.

35 Preferentemente contiene la instalación de acuerdo con la invención al menos un segundo compactador para la compactación del flujo de gas secundario que contiene oxígeno antes de la entrada en una torre de absorción (8), en la que se trata el óxido de nitrógeno generado con agua.

En una forma de realización especial se realiza la dilución del flujo de aire según c1) con vapor de agua y/o nitrógeno con un contenido en O₂ de <5 % en volumen.

40 En otra forma de realización especial se realiza el empobrecimiento de oxígeno según c2) de una mezcla de gases que contiene oxígeno, preferentemente de aire mediante adsorción por cambio de presión, descomposición criogénica o por medio de membranas.

La invención se refiere también a una instalación para la oxidación de amoníaco y posterior absorción de NO_x que comprende

45 A) un reactor (3) para la oxidación de amoníaco equipado con al menos una conducción de alimentación para una mezcla gaseosa de productos de partida y con al menos una conducción de descarga para un gas de procedimiento,

B) un catalizador (3a) en el interior del reactor (3), que contiene al menos óxido de metal de transición, que no es ningún óxido de un metal de platino,

50 C) un dispositivo para el ajuste de una relación molar de oxígeno con respecto a amoníaco inferior o igual a 1,75 mol/mol en la mezcla gaseosa de productos de partida mediante mezclado de un flujo de gas que contiene oxígeno con un contenido en O₂ de <20 % en volumen con una cantidad seleccionada de amoníaco, en el que se genera el flujo de gas que contiene oxígeno

55 c1) mediante un dispositivo para la dilución de un flujo de aire con un flujo de gas que contiene menos del 20 % en volumen, preferentemente menos del 10 % en volumen, de manera especialmente preferente menos

del 5 % en volumen de oxígeno o

c2) mediante un dispositivo para el empobrecimiento de oxígeno de una mezcla de gases que contiene oxígeno, preferentemente de aire, o

c3) mediante una combinación de las medidas c1 y c2,

5 D) una torre de absorción (8) para la absorción de NO_x y formación de HNO_3 , HNO_2 o soluciones de nitratos o nitritos y

10 E) un dispositivo dispuesto entre el reactor (3) para la oxidación de amoníaco y la torre de absorción (8) para la combinación del flujo de gas de procedimiento que contiene NO_x con un flujo de gas que contiene oxígeno, que contiene más del 25 % en volumen, preferentemente más del 30 % en volumen, de manera especialmente preferente más del 40 % en volumen de oxígeno.

15 En una forma de realización especial se realiza la dilución del flujo de aire según c1) con vapor de agua o con un flujo de nitrógeno que contiene menos del 20 % en volumen, preferentemente menos del 10 % en volumen, de manera especialmente preferente menos del 5 % en volumen de oxígeno. Se prefiere especialmente el flujo de nitrógeno con un contenido en O_2 de <5 % en volumen extraído de la conducción de gas residual aguas debajo de la torre de absorción.

En otra forma de realización especial se realiza el empobrecimiento de oxígeno según c2) de una mezcla de gases que contiene oxígeno, preferentemente de aire mediante adsorción por cambio de presión, descomposición criogénica o por medio de membranas.

20 Preferentemente se realiza la generación del flujo de gas que contiene oxígeno, que se combina de acuerdo con E) con el flujo de gas de procedimiento que contiene NO_x , mediante enriquecimiento de oxígeno del aire mediante adsorción por cambio de presión, descomposición criogénica o por medio de membranas.

25 Además preferentemente se realiza en la cabeza de la torre de absorción (8) una adición de un flujo que contiene peróxido. A este respecto puede tratarse de un flujo líquido que contiene un peróxido disuelto. Ejemplos de ello son soluciones que contienen un compuesto de peróxido inorgánico, tal como peróxido de hidrógeno o perborato, o soluciones que contienen un compuesto de peroxi orgánico, tal como un peróxido orgánico, un hidroperóxido orgánico o un ácido percarboxílico orgánico o sus ésteres.

Preferentemente están integradas las instalaciones mencionadas anteriormente para la oxidación de amoníaco en una instalación para la preparación de ácido nítrico o de caprolactama.

30 En las figuras 1 - 3 se ilustran usando el ejemplo de una instalación para la preparación de ácido nítrico por un lado el estado de la técnica (figura 1) y por otro lado distintas variantes de una instalación de acuerdo con la invención (figuras 2 - 3) a modo de ejemplo. Muestran:

la figura 1: una representación esquemática simplificada de una instalación de monopresión media convencional para la producción de ácido nítrico.

35 Las figuras 2 a 3: representaciones esquemáticas de variantes del procedimiento de acuerdo con la invención / de la instalación de acuerdo con la invención integrada en una instalación de dos presiones para la producción de ácido nítrico.

Las figuras 4, 5 y 6: la dependencia del rendimiento de NO_x del contenido en oxígeno en la mezcla gaseosa de productos de partida o bien de la relación molar de oxígeno con respecto a amoníaco en la mezcla gaseosa de productos de partida para tres variantes del procedimiento de acuerdo con la invención.

40 La figura 1 muestra un diagrama de flujo simplificado de una instalación de monopresión media convencional. En un compactador de aire (1) se comprime un flujo de aire alimentado mediante la conducción 100 y se alimenta al reactor (3) para la oxidación de amoníaco a través de la conducción 120. Antes de la entrada en el reactor (3) se mezcla el aire compactado en la conducción 120 con amoníaco gaseoso, que se alimentó previamente a través de la conducción 110 en forma líquida a un evaporador de amoníaco (2). Además se separa una parte del aire compactado de la conducción 120 y se alimenta a través de la conducción 130 como el denominado aire secundario al gas de procedimiento antes de la entrada en la torre de absorción (8). En el reactor (3), en el que están fijadas redes de metal de platino como catalizadores (3a) sobre superficie ancha, tiene lugar la oxidación de amoníaco, oxidándose el amoníaco en parte predominante para dar NO y H_2O . El gas de producto resultante emite una primera parte del calor de reacción en la parte de calentamiento del reactor (3) a un intercambiador de calor (3b), abandona el reactor (3) y con oxidación continua del NO formado con oxígeno del aire residual o bien alimentado a través de la conducción 130 pasa otro intercambiador de calor (4) para el enfriamiento posterior del gas de procedimiento, antes de que éste se alimente entonces a la torre de absorción (8). Al menos un intercambiador de calor está realizado a este respecto como condensador (5), en el que una parte del NO_x y H_2O formados se separa como condensado ácido, que por su parte se alimenta a través de la conducción 150 usando una bomba (6) a la torre de absorción (8).
45 La mezcla de gases que queda, que contiene la parte aún predominante del NO_x se introduce tras la combinación con aire secundario que procede de la conducción 130, a través de la conducción 140 en la torre de absorción (8). El aire adicional alimentado al gas de procedimiento sirve para la oxidación posterior del NO contenido en el gas de
50
55

procedimiento para dar NO_2 . En la torre de absorción (8) se realiza entonces la reacción del NO_x con agua para dar ácido nítrico, que abandona la torre de absorción (8) a través de la conducción 160. El agua necesaria se alimenta a la torre de absorción (8) a través de la conducción 170. El gas residual que contiene óxidos de nitrógeno procedente de la torre de absorción (8) abandona ésta a través de la conducción 180, pasa entre otras cosas el intercambiador de calor (4), donde experimenta un calentamiento y se alimenta a la purificación (9) del gas residual. Allí se realiza en instalaciones modernas con adición de amoníaco gaseoso (conducción de alimentación 230) una degradación catalítica del N_2O contenido en el gas residual y de los óxidos de nitrógeno NO_x en nitrógeno y oxígeno o bien en nitrógeno y agua. El gas residual purificado que abandona la purificación (9) del gas residual, que está constituido predominantemente por nitrógeno y en partes bajas por agua y oxígeno y eventualmente trazas de óxidos de nitrógeno restantes, se alimenta a continuación a través de la conducción 190 a una turbina (10) de gas residual, donde se destensa éste con obtención de energía, abandona ésta a través de la conducción 200 y se descarga al ambiente.

El diagrama de flujo de una instalación de dos presiones típica para la preparación de HNO_3 se diferencia de la instalación de monopresión media representada en la figura 1 por una etapa de compresión adicional, que está dispuesta en la conducción 140 tras la alimentación del flujo de aire secundario 130 y antes de la entrada en la torre de absorción (8).

Igualmente no está representada en la figura 1 una unidad funcional para el blanqueamiento del ácido de producto con el flujo de aire secundario. Ésta puede estar integrada en la parte inferior de la columna de absorción o puede estar realizada también como columna separada, que está dispuesta en una instalación de dos presiones antes de la alimentación del flujo de aire secundario 130 en la conducción 140 del flujo de gas de procedimiento aguas debajo de la etapa de compresión mencionada anteriormente para el gas de procedimiento.

La figura 2 reproduce a modo de ejemplo un diagrama de flujo de una o varias variantes del procedimiento de acuerdo con la invención así como de una o varias variantes de una instalación de acuerdo con la invención usando el ejemplo de una instalación de ácido nítrico de dos presiones.

El compactador de aire (1), el evaporador de amoníaco (2), el reactor (3), el intercambiador de calor (3b, 4), el condensador (5), la bomba (6), la torre de absorción (8), la purificación (9) de gas residual y la turbina (10) de gas residual así como las conducciones 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200 y 230 corresponden en función y conexión a los elementos representados en la figura 1. Dado que ésta se trata de una instalación de dos presiones a diferencia con la figura 1 muestra adicionalmente un compactador (7), con el que se compacta el gas de procedimiento de la conducción 140 antes de su entrada en la torre de absorción (8).

Además, a diferencia de la figura 1, el catalizador (3c) no es ninguna red de metal de platino, sino que está realizado como empaquetamiento o apilamiento de cuerpos moldeados de catalizador, que contienen un óxido de metal de transición, que no es ningún óxido de un metal de platino.

Adicionalmente está prevista en la instalación de la figura 2 una conducción 220, a través de la cual puede alimentarse un medio de dilución en forma de gas con un contenido en oxígeno de $<20\%$ en volumen, por ejemplo un flujo de aire empobrecido en oxígeno o vapor de agua, en la mezcla gaseosa de productos de partida antes de su entrada en el reactor (3). Además existe la posibilidad de alimentar una parte del gas residual purificado que procede de la purificación (9) del gas residual (que contiene predominantemente nitrógeno) antes de su entrada en la turbina (10) de gas residual a un expansor (11) y destensarla tanto de modo que ésta pueda alimentarse al aire comprimido en la conducción 120.

Con estas medidas (alimentación de un medio de dilución con un contenido en oxígeno de $<20\%$ en volumen a través de la conducción de alimentación 220 o reconducción parcial del gas residual purificado a través de la conducción 210), de manera individual o una combinación, puede ajustarse de manera controlada la relación deseada de acuerdo con la invención de oxígeno con respecto a amoníaco en la mezcla gaseosa de productos de partida. Además es posible ajustar con la instalación representada en la figura 2 con o sin uso de las conducciones de alimentación 210 y 220 la relación deseada de acuerdo con la invención de oxígeno con respecto a amoníaco en la mezcla gaseosa de productos de partida mediante un flujo de aire 120 primario reducido en comparación con los procedimientos de HNO_3 convencionales y flujo de aire secundario 130 elevado.

La figura 3 describe otras variantes del procedimiento de acuerdo con la invención así como una instalación de acuerdo con la invención usando el ejemplo de una instalación de ácido nítrico de dos presiones. El compactador de aire (1), el evaporador de amoníaco (2), el reactor (3), el lecho de catalizador (3c), el intercambiador de calor (3b, 4), el condensador (5), la bomba (6), el compactador de gas de procedimiento (7), la torre de absorción (8), la purificación (9) del gas residual y la turbina (10) de gas residual así como las conducciones 100, 110, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200 y 230 corresponden en función y conexión principalmente a los elementos representados en la figura 2. Adicionalmente está previsto en la instalación de la figura 3 un dispositivo (12) para la descomposición del aire, en el que se introduce el aire que procede del compactador de aire (1) y comprimido. En el dispositivo (12) se realiza una separación (parcial) del aire en una proporción con contenido en oxígeno reducido y en una proporción con contenido en oxígeno elevado. La mezcla de gases con contenido en nitrógeno elevado se alimenta en la conducción 120 y se alimenta al reactor (3). La mezcla de gases con el contenido en oxígeno elevado se alimenta en

la conducción 130 y se alimenta a la mezcla de gases que procede del condensador (5), que contiene predominantemente NO_x en la conducción 140. Con estas medidas puede ajustarse de manera controlada igualmente una relación deseada de oxígeno con respecto a amoníaco en la mezcla gaseosa de productos de partida.

- 5 Además se muestra en la figura 3 una conducción 240, a través de la cual puede conducirse un flujo de líquido que contiene un peróxido hacia la torre de absorción (8). La alimentación de este flujo forma una posibilidad alternativa para la alimentación del oxígeno necesario para la oxidación de NO en la torre de absorción. Esta medida puede hacerse funcionar como alternativa o en combinación con la medida E mencionada anteriormente, es decir un dispositivo dispuesto entre el reactor (3) para la oxidación de amoníaco y la torre de absorción (8) para la combinación del flujo de gas de procedimiento que contiene NO_x con un flujo de gas que contiene oxígeno.

10 Las figuras 4 a 6 muestran usando los ejemplos de catalizadores de óxido de metal de transición seleccionados (figura 4 y 5: componente activo LaCoO_3 ; figura 6: componente activo LaMnO_3), cómo pueden conseguirse rendimientos de NO_x aumentados con la oxidación de NH_3 para distintas variantes del procedimiento de acuerdo con la invención a escala de laboratorio mediante reducción del contenido en oxígeno en una mezcla de gases que contiene amoníaco y oxígeno, es decir mediante ajuste de la relación de acuerdo con la invención de las cantidades molares de oxígeno y amoníaco en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida en el lecho de catalizador.

15 Para este fin se usaron catalizadores en forma de panal de 1 cm de longitud, un diámetro de aproximadamente 18 mm y una densidad celular de 200 cpsi o bien 400 cpsi en un reactor tubular de vidrio de cuarzo con un diámetro interior de 20 mm y se hizo fluir a través de los cuales una mezcla de gases sintética de amoníaco, oxígeno y nitrógeno. La dosificación de los flujos de gas se realizó por medio de aparatos de flujo másico térmicos (MFC), variándose con concentraciones de amoníaco ajustadas del 5 % en volumen (figura 4) o bien del 10 % en volumen (figuras 5 y 6) la concentración de oxígeno en los intervalos del 20 % al 6 % en volumen (figura 4) y del 19 % al 12 % en volumen (figura 5) o bien del 19 % al 11 % en volumen (figura 6). La velocidad espacial ascendía en cada caso a 100.000 h^{-1} . Por medio de una regulación de la presión en la salida del reactor se ajustó una presión de funcionamiento de 450 kPa (figuras 4 y 6) o bien 200 kPa (figura 5). Las condiciones individuales de los ejemplos reproducidos en las figuras 4 - 6 están expuestas en la siguiente tabla.

Condiciones	Figura 4	Figura 5	Figura 6
Componente activo	LaCoO_3	LaCoO_3	LaMnO_3
Longitud de panal	1 cm	1 cm	1 cm
Diámetro de panal	18 mm	18 mm	18 mm
Densidad celular	200 cpsi	400 cpsi	200 cpsi
Velocidad espacial	100.000 h^{-1}	100.000 h^{-1}	100.000 h^{-1}
Presión	450 kPa	200 kPa	450 kPa
Temperatura de salida	750 °C	825 °C	900 °C
Concentración de entrada de NH_3	4,5-4,8 % en volumen	9,1 - 9,3 % en volumen	9,1 - 9,2 % en volumen
Concentración de entrada de O_2	6-20 % en volumen	12 - 19 % en volumen	11-19 % en volumen

20 Para la compensación de las pérdidas de calor se rodeó el tubo de reacción con una camisa metálica y se pasó en dos hornos tubulares dispuestos uno sobre otro. La temperatura de reacción resultante se midió con un elemento térmico aproximadamente 1 mm por debajo del panal (T_{salida}). Esta temperatura de salida ascendía en el caso de la concentración de entrada de amoníaco del 5 % en volumen a aproximadamente 750 °C (figura 4) y con el 10 % en volumen a 825 °C (figura 5) o bien a aproximadamente 900 °C (figura 6). Los análisis del gas de ensayo se realizaron por medio de una conmutación de manera alterna de la entrada y la salida del reactor a un analizador.

35 Como analizador para la determinación de las concentraciones en volumen de amoníaco, monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2) así como de agua se usó un aparato FT-IR (modelo "6700 Advanced Gold" de la empresa Thermo-Nicolet), equipado con una cubeta calentada de 15 cm de longitud. La determinación de la concentración de O_2 se realizó por medio del aparato OXYMAT 6, versión calentada de la empresa Siemens.

40 La concentración en volumen indicada corresponde a este respecto en primera aproximación a las concentraciones molares de los componentes individuales. Para cada ajuste de una nueva concentración de entrada de oxígeno se esperó por medio del resultado analítico del gas en la salida del reactor la obtención de un punto de funcionamiento estacionario. En las figuras 4 a 6 están representados los rendimientos calculados del parámetro total NO_x (= NO +

NO₂) con respecto a las concentraciones de entrada de amoníaco dependiendo de la concentración de entrada de oxígeno, considerándose para el cálculo del rendimiento de NO_x a partir de las concentraciones molares las modificaciones de volumen unidas con las reacciones primarias individuales (esquemas 1, 5, 6 y 7).

- 5 Puede distinguirse claramente en cada caso un máximo destacado en el rendimiento de NO_x que corresponde a la densidad de los puntos de medición localizados en la figura 4 con un contenido en O₂ del 7 % en volumen que corresponde a una relación de las concentraciones de entrada de O₂ y NH₃ molares de 1,4 mol/mol, en la figura 5 con un contenido en O₂ del 13 % en volumen que corresponde a una relación de las concentraciones de entrada de O₂ y NH₃ molares de 1,3 mol/mol y en la figura 6 con un contenido en O₂ del 12 % en volumen que corresponde a una relación de las concentraciones de entrada de O₂ y NH₃ molares de 1,2 mol/mol.
- 10 Además puede distinguirse claramente que con una relación no de acuerdo con la invención de las concentraciones de entrada de O₂ y NH₃ molares de 1,9 mol/mol, tal como se usa ésta normalmente en procesos técnicos convencionales para la oxidación de amoníaco (10 % en volumen de NH₃ en aire), se consigue un rendimiento de NO_x claramente más bajo que en el intervalo seleccionado de acuerdo con la invención de la relación molar óptima de oxígeno con respecto a amoníaco.
- 15 Un descenso del intervalo mencionado anteriormente conduce a un rendimiento de NO_x claramente reducido, tal como es evidente en la figura 4 con un contenido en O₂ del 6 % en volumen que corresponde a una relación de las concentraciones de entrada de O₂ y NH₃ molares de 1,2 mol/mol, en la figura 5 con un contenido en O₂ del 12 % en volumen que corresponde a una relación de las concentraciones de entrada de O₂ y NH₃ molares de 1,2 mol/mol y en la figura 6 con un contenido en O₂ del 11 % en volumen que corresponde a una relación de las concentraciones de entrada de O₂ y NH₃ molares de 1,1 mol/mol.
- 20 La fabricación de los cuerpos de panal se realizó mediante extrusión de polvos de LaMnO₃ o bien LaCoO₃ procesados de manera correspondiente con adición de correspondientes aglutinantes y coadyuvantes plastificantes y posterior secado y calcinación. Los polvos de partida para los catalizadores sometidos a prueba se prepararon mediante precipitación alcalina de soluciones preparadas de manera estequiométrica de las correspondientes sales metálicas, filtración, lavado y calcinación final de los precipitados obtenidos a este respecto. La formación de fases y la pureza de las respectivas fases de perovskita se sometió a prueba mediante XRD (difracción de rayos X).
- 25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la oxidación de amoníaco con oxígeno en presencia de catalizadores que contienen al menos un óxido de metal de transición, que no es ningún óxido de un metal de platino, en donde la relación de las cantidades molares de oxígeno con respecto a amoníaco en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida al lecho de catalizador se ajusta hasta valores de 1,25 - 1,75 mol de O_2 /mol de NH_3 y la temperatura en la salida del gas de producto del lecho de catalizador asciende a entre 700 °C y 950 °C.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación de las cantidades molares de O_2 con respecto a NH_3 en la mezcla gaseosa de productos de partida en la entrada al lecho de catalizador asciende a de 1,30 - 1,75 mol de O_2 /mol de NH_3 , de manera especialmente ventajosa a de 1,35 -1,60 mol de O_2 /mol de NH_3 , y de manera muy especialmente ventajosa a de 1,35 - 1,50 mol de O_2 /mol de NH_3 .
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la relación de las cantidades molares de O_2 con respecto a NH_3 en la mezcla gaseosa de productos de partida en la entrada al lecho de catalizador se selecciona de modo que se encuentra en el intervalo entre 0,1 mol de O_2 /mol de NH_3 por debajo y 0,4 mol de O_2 /mol de NH_3 por encima de una relación molar óptima, en donde la relación molar óptima es aquella relación de oxígeno con respecto a amoníaco en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida al lecho de catalizador, con la que se consigue un máximo del rendimiento de NO_x .
- 20 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la relación de las cantidades molares de oxígeno y amoníaco en la entrada al lecho de catalizador asciende a entre 0,05 mol de O_2 /mol de NH_3 por debajo y 0,3 mol de O_2 /mol de NH_3 por encima de la relación molar óptima, de manera especialmente ventajosa a entre 0,025 mol de O_2 /mol de NH_3 por debajo y 0,25 mol de O_2 /mol de NH_3 por encima de la relación molar óptima.
- 25 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se realiza la determinación de la relación molar óptima de oxígeno con respecto a amoníaco, realizándose una serie de ensayos en condiciones de procedimiento dadas con un catalizador seleccionado en una instalación definida, con velocidad espacial y velocidad de flujo definidas, con temperatura de salida o de entrada definidas, presión definida y medio de reacción definido que contiene oxígeno y una cantidad definida de amoníaco, en donde la concentración de oxígeno en la entrada al lecho de catalizador se selecciona de modo que la correspondiente relación de O_2/NH_3 molar varía entre una relación de O_2/NH_3 molar mínima, preferentemente una relación de O_2/NH_3 molar mínima de 1,25 mol/mol y una relación de O_2/NH_3 molar máxima, preferentemente una relación de O_2/NH_3 molar máxima de 1,75 mol/mol, se determina el rendimiento de NO_x conseguido en cada caso y después se determina aquella relación molar de oxígeno con respecto a amoníaco que con las condiciones de reacción por lo demás iguales proporciona el máximo rendimiento de NO_x .
- 30 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la relación de las cantidades molares de oxígeno con respecto a amoníaco en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida al lecho de catalizador se ajusta hasta valores inferiores o iguales a 1,75 mol de O_2 /mol de NH_3 , preferentemente hasta valores inferiores o iguales a 1,60 mol de O_2 /mol de NH_3 , de manera especialmente preferente hasta valores inferiores o iguales a 1,50 mol de O_2 /mol de NH_3 , y en donde el contenido de oxígeno en el gas de producto en la salida del lecho de catalizador asciende a al menos el 0,3 % en volumen, preferentemente a al menos el 0,4 % en volumen y en particular preferentemente a al menos el 0,5 % en volumen.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la relación de las cantidades molares de oxígeno con respecto a amoníaco en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida al lecho de catalizador se selecciona de modo que en el gas de producto en la salida del lecho de catalizador resulta un contenido de oxígeno de entre el 0,3 % en volumen y el 10,0 % en volumen, preferentemente de entre el 0,4 % en volumen y el 6,0 % en volumen, en particular preferentemente entre el 0,5 y el 4,0 % en volumen.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la relación de las cantidades molares de oxígeno con respecto a amoníaco en la entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida al lecho de catalizador se selecciona de modo que en el gas de producto en la salida del lecho de catalizador resulta un contenido de oxígeno de entre el 0,3 % en volumen y el 2,0 % en volumen, preferentemente entre el 0,4 % en volumen y el 2,0 % en volumen, en particular preferentemente entre el 0,5 % y el 1,5 % en volumen.
- 45 9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la concentración de NH_3 en la entrada en el reactor de oxidación asciende a del 1-17 % en volumen, de manera especialmente preferente a del 4-15 % en volumen, en particular a del 7-14 % en volumen.
- 50 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la temperatura en la salida del gas de producto del lecho de catalizador asciende a entre 750 °C – 850 °C.
- 55 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el calor de reacción se descarga parcialmente, en particular mediante enfriamiento de las paredes del reactor y/o mediante colocación de dispositivos de refrigeración integrados en la disposición de catalizador.

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la temperatura de entrada de la mezcla gaseosa de productos de partida que contiene NH_3 y oxígeno en el lecho de catalizador asciende a entre $20\text{ }^\circ\text{C}$ y $300\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente a entre $50\text{ }^\circ\text{C}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$ y de manera especialmente preferente a entre $50\text{ }^\circ\text{C}$ y $150\text{ }^\circ\text{C}$.
- 5 13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el flujo volumétrico de la mezcla gaseosa de productos de partida y/o el volumen de catalizador se ajustan de modo que resulta una velocidad espacial de 50.000 h^{-1} a 500.000 h^{-1} , preferentemente entre 100.000 h^{-1} y 300.000 h^{-1} .
14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el catalizador contiene óxidos de metales de transición dopados, que no son óxidos de los metales de platino y/u óxidos mixtos de estos óxidos de metales de transición.
- 10 15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado porque** los óxidos mixtos presentan una estructura de espinela, delafosita, perowskita o brownmillerita.
16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado porque** el óxido mixto con estructura de perowskita presenta la fórmula molecular general $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ y/o porque el óxido mixto con estructura de brownmillerita presenta la fórmula molecular general $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{5\pm\delta}$, en la que δ adopta un valor entre 0,01 y 0,5, A representa cationes mono-, di- o trivalentes y B representa cationes tri-, tetra- o pentavalentes y el radio iónico de A es mayor que el radio iónico de B.
- 15 17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado porque** la posición A de la perowskita y/o de la brownmillerita está ocupada en más del 50 %, preferentemente en más del 80 %, de manera especialmente preferente en más del 95 %, por uno o varios elementos seleccionados del grupo de los metales de tierras raras y los metales alcalinotérreos, de manera especialmente preferente por La y la posición B de la perowskita y/o de la brownmillerita está ocupada en más del 50 %, preferentemente más del 80 %, de manera especialmente preferente por más del 95 %, por uno o varios elementos seleccionados del grupo de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, de manera especialmente preferente por Co y Mn, en particular preferentemente por Co.
- 20 18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado porque** la perowskita presenta la composición $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$.
- 25 19. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado porque** el catalizador contiene introducidos o incrustados óxidos de metales de transición, que no son óxidos de los metales de platino, y eventualmente otros componentes activos y/o co-componentes en una matriz, preferentemente en una matriz cerámica, o contiene óxidos de metales de transición, que no son óxidos de los metales de platino, y eventualmente otros componentes activos y/o co-componentes aplicados sobre un soporte.
- 30 20. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado porque** el catalizador es un catalizador completo, o sea un cuerpo moldeado, que está constituido esencialmente por material catalíticamente activo.
- 35 21. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado porque** la relación molar de O_2/NH_3 en la mezcla gaseosa de productos de partida en la entrada al lecho de catalizador se ajusta mediante adición de amoníaco gaseoso a un flujo de aire.
- 40 22. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizado porque** la relación molar de O_2/NH_3 en la mezcla gaseosa de productos de partida en la entrada al lecho de catalizador se ajusta mediante adición de amoníaco gaseoso y adición de un gas con un contenido de oxígeno inferior al 20 %, preferentemente inferior al 10 %, de manera especialmente preferente de <5 %, a un flujo de aire.
23. Instalación para la oxidación de amoníaco que comprende:
- A) reactor (3) para la oxidación de amoníaco equipado con al menos una conducción de alimentación para una mezcla gaseosa de productos de partida y con al menos una conducción de descarga para un gas de procedimiento,
- 45 B) catalizador (3c) en el interior del reactor (3), que contiene al menos un óxido de metal de transición, que no es ningún óxido de un metal de platino,
- C) dispositivo para el ajuste de una relación molar de oxígeno con respecto a amoníaco en la mezcla gaseosa de productos de partida inferior o igual a 1,75 mol/mol, mezclándose un flujo de gas que contiene oxígeno con un contenido de O_2 <20 % en volumen con una cantidad seleccionada de amoníaco,
- 50 en donde se genera el flujo de gas que contiene oxígeno
- c1) mediante un dispositivo para la dilución de un flujo de aire con un flujo de gas que contiene menos del 20 % en volumen, preferentemente menos del 10 % en volumen, de manera especialmente preferente menos del 5 % en volumen, de oxígeno o
- 55 c2) mediante un dispositivo para el empobrecimiento de oxígeno de una mezcla de gases que contiene

oxígeno, preferentemente de aire o
c3) mediante una combinación de las medidas c1 y c2.

24. Instalación para la oxidación de amoníaco según la reivindicación 23 con posterior absorción de NO_x que comprende los elementos A), B) y C) según la reivindicación 23 así como

- 5 D) una torre de absorción (8) para la absorción de NO_x y la formación de HNO_3 , HNO_2 o soluciones de nitratos o de nitritos, y
E) un dispositivo dispuesto entre el reactor (3) para la oxidación de amoníaco y la torre de absorción (8) para la combinación del flujo de gas de procedimiento que contiene NO_x con un flujo de gas que contiene oxígeno, que contiene más del 25 %, preferentemente más del 30 %, de manera especialmente preferente más del 40 % de oxígeno, y/o una conducción (240) que desemboca en la torre de absorción (8) para la introducción de un flujo que contiene peróxido.
- 10

25. Instalación para la oxidación de amoníaco según la reivindicación 23, **caracterizada porque** está integrada en una instalación para la preparación de ácido nítrico o de caprolactama.

- 15 26. Instalación según al menos una de las reivindicaciones 23 a 25, **caracterizada porque** el flujo de aire de acuerdo con c1) se diluye con vapor de agua o con un flujo de nitrógeno, que contiene menos del 20 % en volumen, preferentemente menos del 10 % en volumen, de manera especialmente preferente menos del 5 % en volumen de oxígeno.

- 20 27. Instalación según al menos una de las reivindicaciones 23 a 26, **caracterizada porque** la dilución del flujo de aire de acuerdo con c1) se realiza con un flujo de gas extraído del gas residual aguas abajo de la torre de absorción (8).

28. Instalación según al menos una de las reivindicaciones 23 a 27, **caracterizada porque** el empobrecimiento de oxígeno de una mezcla de gases que contiene oxígeno, preferentemente de aire de acuerdo con c2), se realiza mediante adsorción por cambio de presión, descomposición criogénica o por medio de membranas.

- 25 29. Instalación según al menos una de las reivindicaciones 24 a 28, **caracterizada porque** el flujo de gas que contiene oxígeno de acuerdo con E) se realiza mediante enriquecimiento con oxígeno del aire mediante adsorción por cambio de presión, descomposición criogénica o por medio de membranas.

30 30. Instalación según al menos una de las reivindicaciones 23 a 29, **caracterizada porque** presenta al menos un compactador (1), mediante el cual se comprime un flujo de gas que contiene oxígeno y se alimenta al reactor (3) para la oxidación de amoníaco.

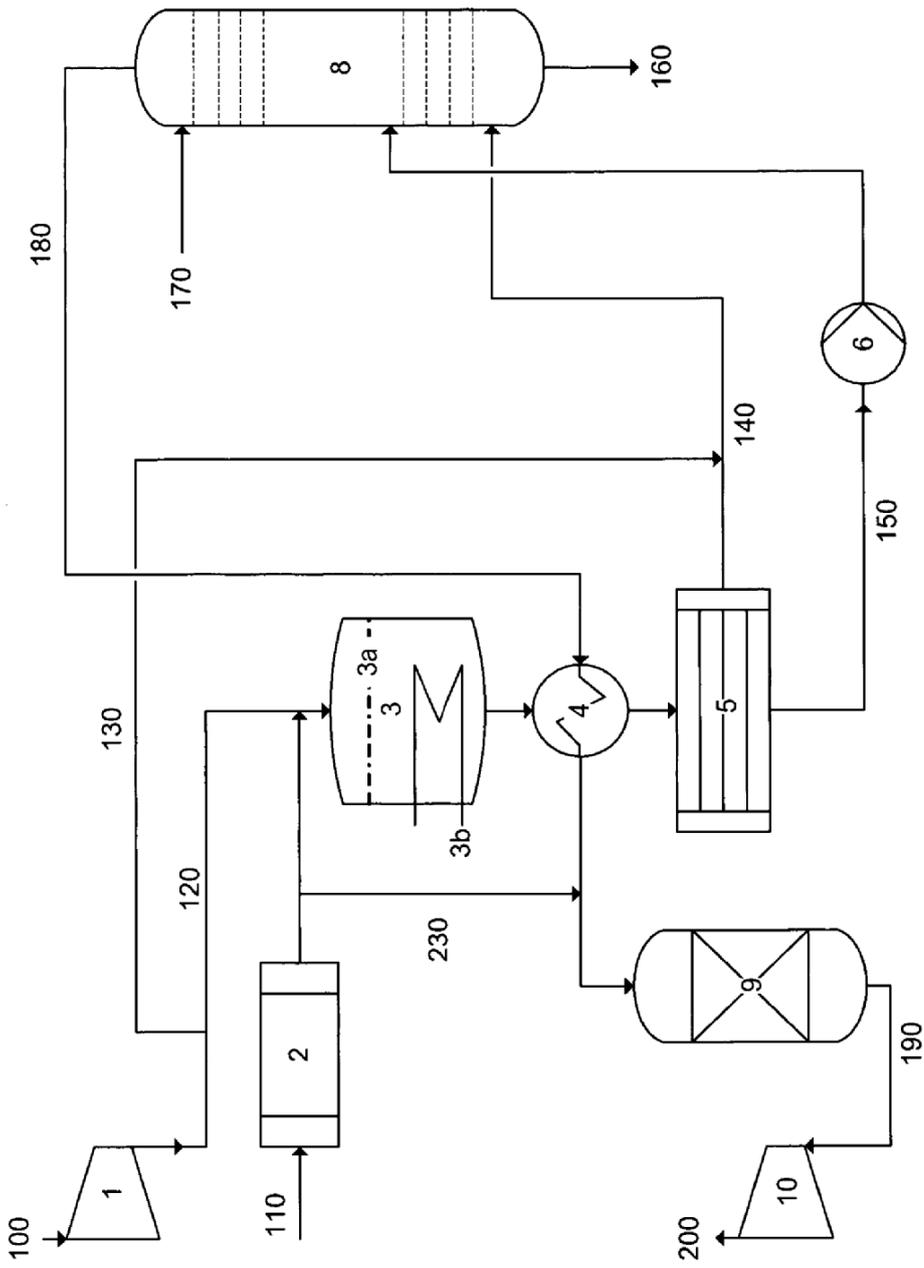


Figura 1

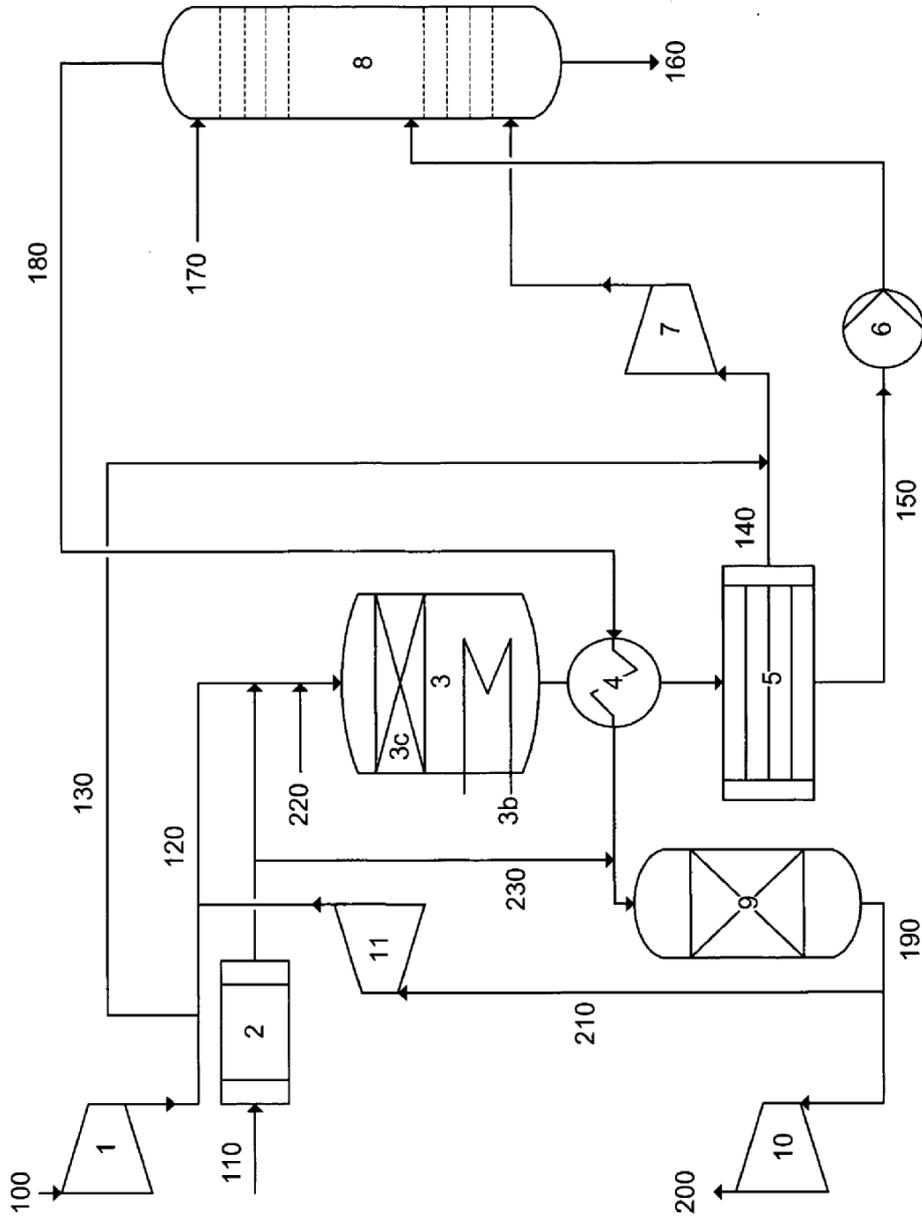


Figura 2

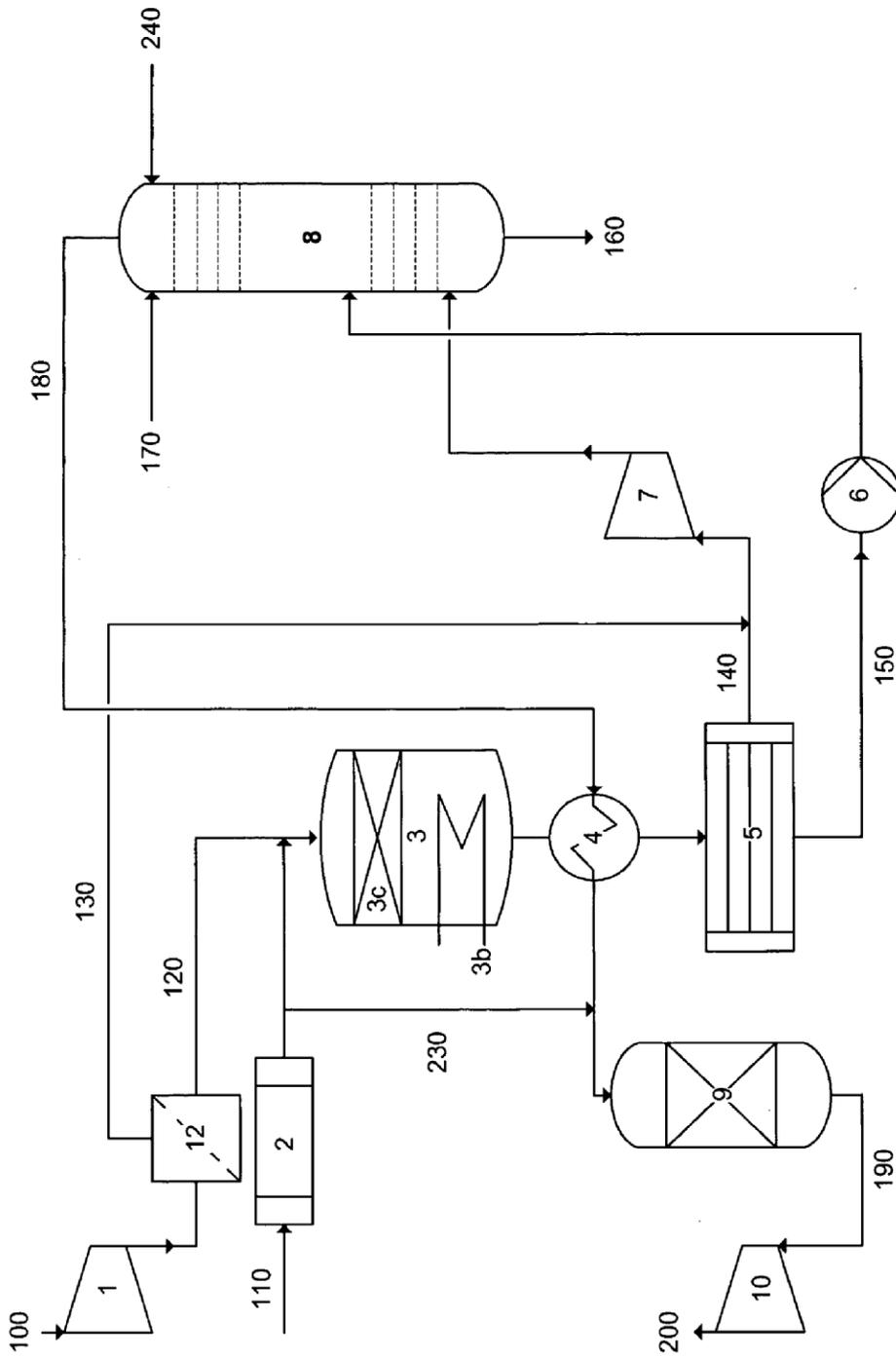


Figura 3

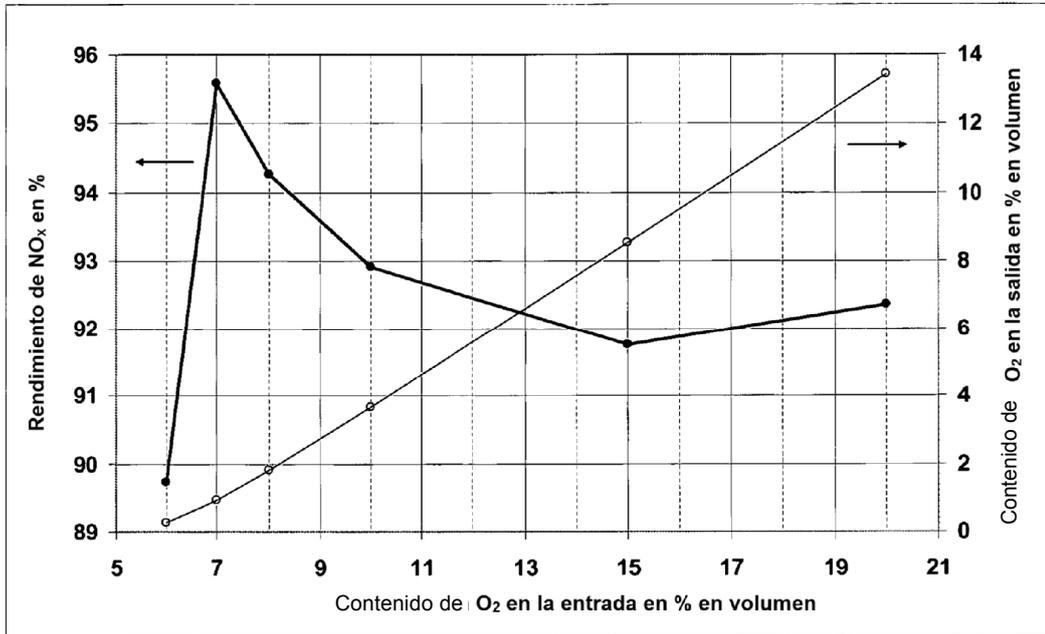


Figura 4

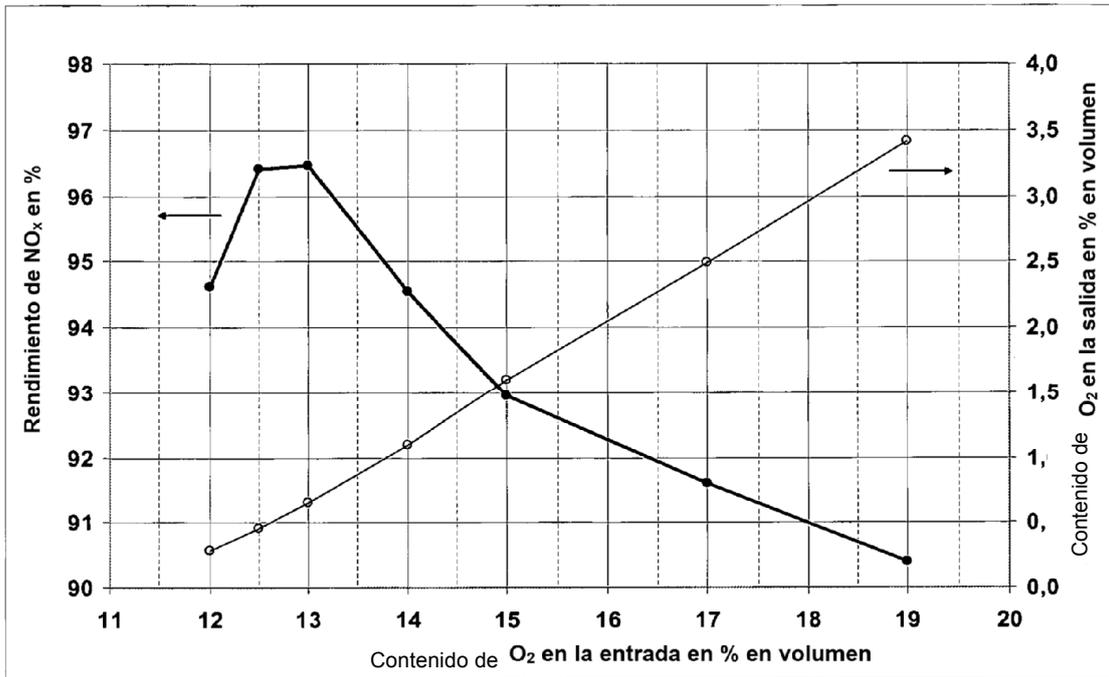


Figura 5

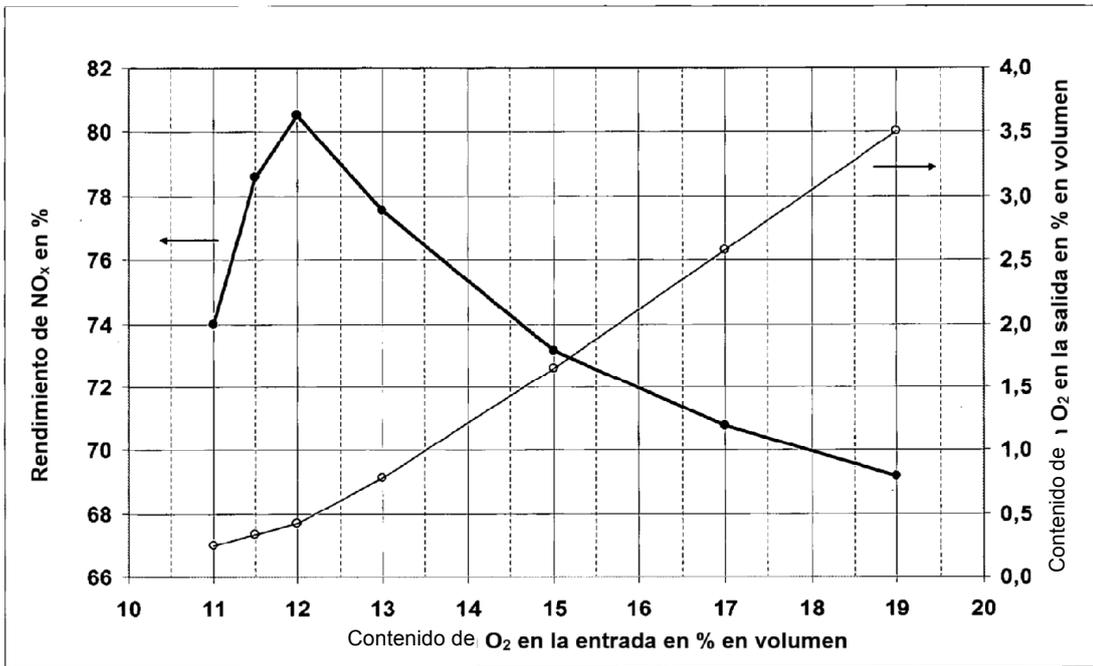


Figura 6