

R.35.914

12 JUL. 1990

UNIVERSIDAD DE MURCIA

UNIVERSIDAD DE MURCIA



1539695



**COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES  
DE PLATINO-RODIO  
Y DE LOS SISTEMAS RECUPERADORES UTILIZADOS  
EN PLANTAS DE ACIDO NITRICO.**

**TESIS DOCTORAL**

FRANCISCA TOMAS ALONSO

1990

UNIVERSIDAD DE  
MURCIA



UNIVERSIDAD DE MURCIA

**COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES  
DE PLATINO-RODIO  
Y DE LOS SISTEMAS RECUPERADORES UTILIZADOS  
EN PLANTAS DE ACIDO NITRICO.**

MEMORIA QUE PRESENTA  
FRANCISCA TOMAS ALONSO,  
LICENCIADA EN CIENCIAS QUIMICAS,  
PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR.

Murcia, 1 de Junio de 1990





ANTONIO LOPEZ CABANES, Profesor Titular de Universidad y Secretario del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Murcia:

CERTIFICA que, la Junta de Departamento reunida en sesión ordinaria el día 12 de Julio de 1990, acordó dar la conformidad a la Memoria de Tesis Doctoral "Comportamiento de los catalizadores platino-rodio y de los sistemas recuperadores utilizados en plantas de ácido nítrico", presentada por la Licenciada D<sup>a</sup>. Francisca Tomás Alonso, previamente autorizada por los Directores de la misma, Doctores D. Joaquín Moreno Clavel y D. José M<sup>a</sup> Palacios Latasa.

Murcia, 13 de Julio de 1990

Vº Bº El Director del Departamento

Agustín Miñana Aznar



Departamento de Ingeniería Química



Sección de Cartagena  
UNIVERSIDAD DE MURCIA  
ESCUELA UNIVERSITARIA POLITÉCNICA  
Paseo Alfonso XIII, 34  
30203 - Cartagena - España

EL DR. D. JOAQUIN MORENO CLAVEL, CATEDRATICO DE ESCUELA UNIVERSITARIA DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE MURCIA Y EL DR. D. JOSE MARIA PALACIOS LATASA, COLABORADOR CIENTIFICO DEL INSTITUTO DE CATALISIS Y PETROLEOQUIMICA DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS:

Hacemos constar:

Que la presente memoria de Tesis Doctoral, titulada "COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE PLATINO-RODIO Y DE LOS SISTEMAS RECUPERADORES UTILIZADOS EN PLANTAS DE ACIDO NITRICO", ha sido realizada bajo nuestra dirección por la licenciada Dña. Francisca Tomás Alonso, reuniendo, a nuestro juicio, todos los requisitos necesarios para optar al grado de doctor.

En consecuencia, autorizamos su presentación para que, tras los trámites oportunos, sea defendida por la autora.

Murcia, 1 de Junio de 1990

Joaquín Moreno Clavel

José María Palacios Latasa



A mi familia.



Quiero expresar mi agradecimiento a:

Los doctores Moreno Clavel y Palacios Latasa, directores del trabajo, por su apoyo incondicional, ayuda y estímulo.

Al Dr. D. José Luis García Fierro, cuya comprensión, aliento y capacidad de trabajo han sido en todo momento un ejemplo a seguir.

Al Dr. D. Jesús Blanco Alvarez, que orientó mis primeros pasos en los momentos decisivos, y cuya tutoría siempre me ha acompañado.

A la dra. Dña. Stella Moreno Grau, cuyo auxilio permanente ha sido insustituible para mí.

Al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica y al Instituto de Química-Física "Rocasolano", ambos del C.S.I.C., por las facilidades dispensadas, y la cooperación de todas aquellas personas que, de una forma u otra, han intervenido en la realización de la investigación.

A todas las plantas de ácido nítrico que han prestado su desinteresada colaboración, en la persona de sus directores y de los respectivos jefes de departamento, y especialmente a:

D. José María Fernández-Cervera Pellín, director de ASUR,



quien desde el primer momento apoyó y facilitó mi investigación en la empresa.

D. José Ruiz Gimeno, compañero de departamento y Jefe de Servicios Técnicos de ASUR, que me introdujo en este área de investigación y cuya asistencia continua me ha permitido mantenerme en ella.

Igualmente quiero testimoniar mi gratitud a:

D. Pedro Pereira Berruezo, Jefe de las plantas de ácido nítrico de ASUR, por su eficaz ayuda en el exhaustivo muestreo realizado durante los últimos años.

D. José González Gómez, Jefe de Laboratorio de ASUR, por la excelente disposición demostrada en todo momento.

D. Lorenzo Vergara Pagán, por su imprescindible aportación en la realización de los análisis de espectroscopía de absorción atómica, su generosidad y ejemplo.

D. Lorenzo Vergara Juárez y Dña. Loreto Bajón Román, por su ánimo y ayuda en la preparación de las muestras investigadas, y a D. Eduardo Pardo, por la realización de los espectros XPS.

D. José Antonio de Tomás y Alonso, por su esmero en la



realización de los diagramas.

Al Dr. D. Arturo Aranguren García, que me inculcó la perseverancia necesaria.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química, al Dr. D. Antonio García Sánchez, del Departamento de Matemática Aplicada y Estadística, y a todos aquellos que han hecho posible la finalización del presente estudio.



## **PROLOGO**



PROLOGO

La memoria presentada se ha estructurado en ocho capítulos, en los que se incluyen los siguientes contenidos:

En el capítulo 1, **INTRODUCCION**, se encuadra el proceso de fabricación del ácido nítrico en términos de su importancia industrial, resaltando los puntos prioritariamente afectados por la economía de la operación, y el tipo de respuesta científica adecuada para su optimización.

En el capítulo 2, **OBJETIVOS**, se concretan detalladamente los que se consideran idóneos con vistas a proporcionar la respuesta antedicha.

En el capítulo 3, **ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS**, se realiza una revisión sobre los aspectos representativos del proceso catalítico en estudio, dividida en tres secciones. La primera, 3.1., de carácter general, comienza con una breve panorámica histórica y un resumen sobre la evolución de la composición de las telas catalíticas hasta llegar a la universalmente adoptada Pt-Rh(5 ó 10). A continuación se analizan los aspectos fundamentales termodinámicos, cinéticos, y de mecanismo, de la reacción de oxidación catalítica del amoníaco, necesarios para justificar el comportamiento de los reactantes y la proporción relativa de los productos en la



corriente de salida del reactor. La revisión de la situación actual del conocimiento sobre el mecanismo de la reacción de interés ayuda a interpretar los cambios superficiales observados. La segunda sección, 3.2., relativa al fenómeno de la desactivación del catalizador, efectúa en el apartado 3.2.2. un repaso de los principales factores que influyen directamente sobre dicho fenómeno, a nivel macroscópico; de este modo se contemplan los relativos a la geometría del catalizador y a las variables tecnológicas de operación. El apartado 3.2.3. se dedica de lleno a la evolución del conocimiento científico sobre la desactivación. Se ha dividido formalmente en dos subapartados, ya que la investigación sobre este fenómeno puede enfocarse desde el punto de vista macroscópico (construcción de modelos que den cuenta de las pérdidas de masa catalítica) o microscópico (estudio morfológico y químico de los cambios superficiales observados). Finalmente, en la sección 3.3., se comentan en primer lugar los diferentes tipos de sistemas de captación de metales preciosos, pasando a detallar posteriormente los aspectos fundamentales de los sistemas recuperadores con base química; así, se revisa la situación de la tecnología, el conocimiento actual sobre la caracterización superficial y el mecanismo de la recuperación.

El capítulo 4, **CONDICIONES EXPERIMENTALES Y TECNICAS UTILIZADAS**, organiza en la sección 4.2. la información técnica



relativa a los distintos tipos de plantas analizados en la memoria, clasificados en orden a la presión existente en el convertidor de amoniaco. Se presenta en primer lugar una panorámica de las características generales comunes a todas las plantas, apartado 4.2.1., y una relación de las existentes en nuestro país, indicando cuáles se han muestreado y qué aspectos se han analizado en el presente trabajo. El apartado 4.2.2. describe la planta de alta presión estudiada, detallando especialmente el diagrama de flujo, subapartado 4.2.2.1., ya que será útil para el desarrollo del apartado 5.1.4. También se reúnen aquí, subapartado 4.2.2.2., las especificaciones de las telas catalíticas y recuperadoras, generalmente comunes a todas las plantas. En el apartado 4.2.3. se describen los aspectos de interés para los dos tipos de plantas con combustión a media presión, y en el 4.2.4. se hace lo propio con las plantas que trabajan a presión atmosférica. El capítulo acaba con una breve descripción en la sección 4.3. de las técnicas instrumentales utilizadas para el desarrollo del trabajo.

El capítulo 5, **RESULTADOS Y DISCUSION**, se divide en tres secciones. La primera se dedica a la investigación de una planta de alta presión; en la segunda se aborda el estudio de las plantas de media presión y de presión atmosférica; y, finalmente, en la sección 5.3. se comparan los resultados correspondientes a los tres tipos de plantas. La sección 5.1.



comienza con un compendio de las características técnicas de las operaciones tratadas, apartado 5.1.1. En los apartados 5.1.2. y 5.1.3. se efectúa la caracterización morfológica y química de las telas de aleación catalíticas y recuperadoras; en cada uno de ellos se distingue, a su vez, entre telas nuevas y usadas. En cada caso el apartado correspondiente finaliza con la discusión de los resultados obtenidos en él. En este tipo de planta se realiza además un seguimiento de los metales preciosos y las impurezas a través de los principales equipos, apartado 5.1.4.. Se justifica la inclusión del mismo, subapartado 5.1.4.1.; se esquematiza el muestreo realizado en toda la planta, subapartado 5.1.4.2.; se plantea una panorámica general que informa sobre los rasgos más sobresalientes encontrados tras la investigación, subapartado 5.1.4.3., y por último se lleva a cabo el análisis detallado de los resultados en cada equipo, subapartado 5.1.4.4.. Finalmente, se establecen las conclusiones pertinentes, subapartado 5.1.4.5.. El estudio de las plantas de media presión y de presión atmosférica comienza con una introducción donde se bosquejan los fenómenos asociados al uso de las telas y su interpretación en la literatura, planteando en razón de todo ello el objetivo de la sección. En el apartado 5.2.2. se sintetizan los aspectos diferenciadores del conjunto de plantas investigadas, en su doble vertiente, sistemas catalítico-recuperador y parámetros tecnológicos.



La caracterización de las telas catalíticas y recuperadoras se lleva a cabo en los apartados 5.2.3. y 5.2.4.. Se han concretado a las telas usadas, ya que las telas nuevas se analizaron exhaustivamente en la sección 5.1., y las características geométricas que varían de planta a planta se han obtenido y resumido en el apartado 5.2.2..

Para concluir, en la sección 5.3. se comparan los resultados obtenidos para los tres tipos de plantas.

En el capítulo 6, **CONCLUSIONES GENERALES**, se exponen las que se han extraído de la investigación realizada.

El capítulo 7, **BIBLIOGRAFIA**, reúne todas las referencias bibliográficas consultadas para la realización del presente trabajo.

Finalmente, en el capítulo 8, **ANEXO**, se muestran las tablas resultantes de los análisis realizados con la técnica de espectroscopía de absorción atómica.



## INDICE



INDICE

1. INTRODUCCION.	1
2. OBJETIVOS.	7
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.	11
3.1. Oxidación catalítica de amoniaco sobre platino.	16
3.1.1. Antecedentes históricos.	16
3.1.2. Génesis del catalizador de platino-rodio.	19
3.1.3. Estudio físico-químico de la reacción.	30
3.1.3.1. Termodinámica.	30
3.1.3.2. Cinética y mecanismo.	35
3.2. Desactivación del catalizador.	46
3.2.1. Introducción.	46
3.2.2. Factores que afectan a la velocidad de desactivación.	48
3.2.2.1. Factores relativos al catalizador.	49
3.2.2.2. Factores relativos a los parámetros del proceso.	52
3.2.3. Desarrollo del conocimiento científico sobre el tema.	56
3.2.3.1. Análisis de las pérdidas de metal.	56
3.2.3.2. Investigación de los cambios morfológicos y químicos de las telas catalíticas durante la	



reacción.	59
3.2.3.3. Conclusiones.	80
<b>3.3. Recuperación de metales preciosos.</b>	<b>85</b>
3.3.1. Métodos de tipo mecánico.	88
3.3.2. Sistemas con base química: telas de captación.	92
3.3.3. Evolución tecnológica de los paquetes de captación.	94
3.3.4. Investigación microscópica del fenómeno de la recuperación.	103
3.3.4.1. Caracterización morfológica de las telas recuperadoras.	103
3.3.4.2. Mecanismo de la recuperación de metales preciosos.	105
<b>4. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y TECNICAS UTILIZADAS.</b>	<b>109</b>
<b>4.1. Introducción.</b>	<b>113</b>
<b>4.2. Descripción de los tipos de plantas según la presión de oxidación.</b>	<b>115</b>
4.2.1. Consideraciones generales.	115
4.2.2. Plantas de alta presión.	124
4.2.2.1. Descripción del proceso.	124
4.2.2.2. Características del reactor y especificaciones del sistema catalítico - recuperador.	139
4.2.3. Plantas de media presión.	150



## Indice

4.2.3.1. Procesos con oxidación a media presión y absorción a alta presión.	151
4.2.3.2. Procesos con oxidación y absorción a media presión.	156
4.2.4. Plantas de presión atmosférica.	169
<b>4.3. Técnicas utilizadas.</b>	<b>176</b>
4.3.1. Microscopía electrónica de barrido. Análisis por energía dispersiva de rayos X. (SEM/EDX).	176
4.3.1.1. Estudio de la morfología.	177
4.3.1.2. Análisis elemental.	178
4.3.1.3. Artefactos, alcance del método y límite de detección.	179
4.3.1.4. Distribución de los elementos en la muestra.	180
4.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. (XPS/ESCA).	182
4.3.2.1. Fundamentos.	182
4.3.2.2. Cuantificación de los resultados.	184
4.3.3. Espectroscopía de absorción atómica. (AAS).	189
4.3.4. Difracción de rayos X (XRD).	190
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSION.</b>	<b>191</b>
5.1. Planta de alta presión.	197
5.1.1. Características de las operaciones analizadas.	197
5.1.2. Caracterización morfológica y química de las telas catalíticas.	205



## Indice

5.1.2.1. Estudio de las telas activadas nuevas.	205
5.1.2.2. Estudio de las telas usadas.	217
5.1.2.3. Discusión.	242
5.1.3. Caracterización morfológica y química de las telas de aleación con base paladio.	254
5.1.3.1. Características generales.	254
5.1.3.2. Estudio de las telas nuevas.	257
5.1.3.3. Estudio de las telas usadas.	264
5.1.3.4. Discusión.	286
5.1.4. Seguimiento de los metales preciosos y de las impurezas a través de la planta.	292
5.1.4.1. Introducción.	292
5.1.4.2. Localización de los puntos de toma de muestra.	295
5.1.4.3. Examen general de las muestras.	300
5.1.4.4. Estudio detallado de las diversas áreas muestreadas.	304
5.1.4.5. Conclusiones.	333
<b>5.2. Plantas de media presión y de presión atmosférica.</b>	<b>335</b>
5.2.1. Introducción.	335
5.2.2. Resumen de las características de las plantas investigadas.	338
5.2.3. Caracterización morfológica y química de las telas catalíticas.	343



## Indice

5.2.3.1. Composición química.	344
5.2.3.2. Aspectos morfológicos.	353
5.2.3.3. Discusión.	354
5.2.4. Caracterización morfológica y química de las telas de aleación con base paladio.	355
<b>5.3. Análisis comparativo de los tres tipos de plantas.</b>	<b>359</b>
5.3.1. Aspectos morfológicos.	359
5.3.2. Composición química.	359
5.3.3. Conclusiones.	376
<b>6. CONCLUSIONES GENERALES.</b>	<b>377</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA.</b>	<b>383</b>
<b>8. ANEXO.</b>	<b>411</b>



## **CAPITULO 1.- INTRODUCCION**



CAPITULO UNO. INTRODUCCION.

La oxidación catalítica del amoníaco constituye la base de un proceso cuyo producto final, el ácido nítrico, se utiliza ampliamente en sectores tan importantes como los de fertilizantes, explosivos y procesos de síntesis en química orgánica. En particular, el extraordinario crecimiento del consumo mundial de fertilizantes durante las últimas décadas, ha traído consigo tal aumento en la fabricación de ácido nítrico, que éste ha llegado a ser el sexto producto químico a nivel mundial. Las plantas productoras que se diseñaban hace treinta años para 200 Tm  $\text{HNO}_3$ /día, se construyen actualmente con capacidades en torno a las 1000 Tm  $\text{HNO}_3$ /día. En el caso concreto de nuestro país, la producción anual se sitúa en torno a las 1250000 Tm  $\text{HNO}_3$ , de las que más de un 95% se consumen en el sector de fertilizantes.

La política operativa en esta reacción catalítica afecta tanto al consumo específico de amoníaco como a las pérdidas del catalizador de platino-rodio. Para una planta de alta presión capaz de producir aproximadamente 90000 Tm  $\text{HNO}_3$ /año, el 64% del coste de producción total de 1 Tm  $\text{HNO}_3$  (100%) se refiere al amoníaco consumido, y el 12%, al catalizador necesitado. Con referencia a los costes de transformación, la parte correspondiente al platino-rodio supone el 32.5% del



total.

De lo expuesto anteriormente, se comprende que la mejora de la eficiencia de la planta basada en la reducción de los costes de operación, se haya convertido en un objetivo primordial de las plantas de ácido nítrico, no siendo previsible además que el precio del amoníaco y de los metales preciosos descienda significativamente.

En lo que se refiere al catalizador, los objetivos operativos que facilitan lo anterior se concretan en los siguientes puntos:

- Conseguir la máxima eficiencia catalítica con un paquete de telas integrado por un peso mínimo de metales preciosos.
- Posibilitar, mediante la instalación aguas abajo del reactor de un conjunto de sistemas de captación adecuados, una óptima recuperación de los metales perdidos del catalizador durante la operación del mismo.

El planteamiento científico del problema se centra, por lo tanto, en la necesidad de conocer íntimamente el mecanismo de la pérdida-desactivación del catalizador de platino-rodio a las distintas presiones industriales de trabajo, así como las vías físico-químicas de recuperación de los metales. Para encontrar la causa fundamental de dicha desactivación y



## Introducción

corregir en consecuencia las condiciones de operación, es requisito previo llevar a cabo una caracterización correcta del sistema desactivado. Esta es la primera etapa para controlar el fenómeno y extender la vida útil del catalizador.

La exhaustiva revisión que se ha llevado a cabo sobre la situación del conocimiento en este campo (1967-1990) ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

1. La mayor parte de los trabajos sobre oxidación catalítica de amoníaco se llevan a cabo en instalaciones de laboratorio o planta piloto; no utilizan, por tanto, muestras sometidas a condiciones reales de operación.
2. Existe una laguna importante en la literatura respecto al mecanismo de recuperación de los metales preciosos. Los estudios sobre el particular únicamente se hacen públicos bajo la forma de patentes destinadas a la optimización de los parámetros tecnológicos de operación. Idéntica carencia puede constatarse en lo que se refiere al seguimiento de dichos metales en el flujo gaseoso que abandona el reactor.
3. Cuando se analizan muestras procedentes de procesos industriales, normalmente suelen provenir de plantas que trabajan a presión atmosférica o media, raramente a presiones



elevadas.

4. La falta de sistematización en el tratamiento de los diversos aspectos del fenómeno, así como de acuerdo entre los diversos investigadores en lo que concierne a las fases del mismo, impiden obtener a priori conclusiones definitivas que permitan proponer un mecanismo de desactivación-recuperación coherente.

Las conclusiones anteriores resultan lógicas considerando que, en la industria, los profesionales que trabajan en la investigación y desarrollo de la catálisis dedican el 50% del tiempo al estudio de la desactivación, y el 90% del gasto total se refiere a este problema. En contraste con esto, puede estimarse que las Universidades e Institutos de Investigación dedican al tema un 10% de su trabajo total, *Delmon (1985)*.

Estas consideraciones llevaron a plantear el presente trabajo con una ambiciosa finalidad:

Cubrir la carencia existente hasta la fecha de un estudio sistemático sobre el comportamiento del sistema catalítico - recuperador en plantas de ácido nítrico, para el rango completo de presiones de trabajo a escala industrial.



## **CAPITULO 2.- OBJETIVOS**



## CAPITULO DOS. OBJETIVOS.

A la luz de las consideraciones expuestas en el capítulo anterior, la investigación realizada persiguió los siguientes objetivos específicos:

1. Proporcionar evidencia experimental sobre la morfología, composición y estado químico del platino y el rodio en las telas catalíticas inicialmente activadas, así como en el catalizador desactivado, para los tres tipos fundamentales de plantas de ácido nítrico.
2. Determinar los cambios en la morfología, composición y estado químico que tienen lugar en las telas con base paladio, pertenecientes a plantas de media y alta presión, durante el proceso de recuperación.
3. Efectuar un seguimiento físico-químico de las pérdidas de metales preciosos en el catalizador y en las telas recuperadoras para plantas de alta presión, así como averiguar la evolución de las impurezas a través de los diferentes equipos en este tipo de plantas. La concreción de este análisis a una planta de alta presión está justificada por la elevada proporción de pérdidas de metales preciosos con relación a las de presiones inferiores. Por esta misma razón,



## Objetivos

no existen sistemas recuperadores con base paladio en las plantas que operan a presión atmosférica, ni son usuales los filtros de platino en plantas que no trabajan a presiones elevadas.

4. Efectuar un análisis comparativo de los mecanismos de desactivación del catalizador para los diversos tipos de plantas investigadas. En las de alta presión, la alimentación es normalmente menos rica en amoníaco y la temperatura del reactor más elevada que en las de presiones inferiores. Se ha comprobado por otra parte, que las variaciones en la proporción de amoníaco alimentado y en la temperatura de entrada al convertidor influyen notablemente en los cambios morfológicos y químicos sufridos. Se espera, por tanto, que en las plantas de alta presión ocurran pérdidas superiores de material y desactivación más rápida del catalizador.



## **CAPITULO 3.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS**

### **3.1.-OXIDACION CATALITICA DE AMONIACO SOBRE PLATINO**

### **3.2.-DESACTIVACION DEL CATALIZADOR**

### **3.3.-RECUPERACION DE METALES PRECIOSOS**



<b>3. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.</b>	<b>11</b>
<b>3.1. Oxidación catalítica de amoniaco sobre platino.</b>	<b>16</b>
3.1.1. Antecedentes históricos.	16
3.1.2. Génesis del catalizador de platino-rodio.	19
3.1.3. Estudio físico-químico de la reacción.	30
3.1.3.1. Termodinámica.	30
3.1.3.2. Cinética y mecanismo.	35
<b>3.2. Desactivación del catalizador.</b>	<b>46</b>
3.2.1. Introducción.	46
3.2.2. Factores que afectan a la velocidad de desactivación.	48
3.2.2.1. Factores relativos al catalizador.	49
3.2.2.2. Factores relativos a los parámetros del proceso.	52
3.2.3. Desarrollo del conocimiento científico sobre el tema.	56



## Indice

3.2.3.1. Análisis de las pérdidas de metal.	56
3.2.3.2. Investigación de los cambios morfológicos y químicos de las telas catalíticas durante la reacción.	59
3.2.3.3. Conclusiones.	80
<b>3.3. Recuperación de metales preciosos.</b>	<b>85</b>
3.3.1. Métodos de tipo mecánico.	88
3.3.2. Sistemas con base química: telas de captación.	92
3.3.3. Evolución tecnológica de los paquetes de captación.	94
3.3.4. Investigación microscópica del fenómeno de la recuperación.	103
3.3.4.1. Caracterización morfológica de las telas recuperadoras.	103
3.3.4.2. Mecanismo de la recuperación de metales preciosos.	105



### CAPITULO TRES. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

En el presente capítulo se realiza un estudio bibliográfico sobre la reacción de oxidación catalítica del amoniaco y el catalizador implicado en ella, en el sentido de pasar de lo general a lo particular.

Así, se enmarca en primer lugar el proceso histórico que ha llevado al conocimiento actual sobre la reacción y el catalizador, para abordar a continuación los aspectos teóricos sobre la oxidación del amoniaco, que se contemplan desde la doble perspectiva de su funcionamiento termodinámico y las diversas teorías mecanicistas propuestas para explicar el comportamiento cinético.

La máxima particularización relativa al sistema catalítico se alcanza con la investigación microscópica de los fenómenos de desactivación y recuperación de metales preciosos. En cada una de las secciones correspondientes se sigue el mismo proceso de exposición; de este modo, en la sección 3.2. se tratan primero los aspectos macroscópicos de las pérdidas de metal, y en la sección 3.3., la evolución tecnológica de los sistemas recuperadores con base química.



### 3.1. Oxidación catalítica de amoniaco sobre platino.

#### 3.1.1. Antecedentes históricos.

El primer informe registrado de la producción de óxidos de nitrógeno a partir del amoniaco fue presentado por el *Reverendo Isaac Milner, en 1789, a la Royal Society of London.* Milner usó como catalizador dióxido de manganeso. La primera noticia de la reacción catalítica tal como hoy se conoce, entre amoniaco y oxígeno sobre un catalizador de platino, fue dada por un químico francés, *Charles Frédéric Kuhlmann, en una comunicación oral a la Académie des Sciences el 24 de Diciembre de 1838.*

El interés de convertir el amoniaco en ácido nítrico y nitratos fue escaso durante muchos años, hasta que el profesor *Wilhelm Ostwald, de Leipzig, Alemania, junto con su asistente el Dr. Brauer, repitió los experimentos de Kuhlmann llegando a la conclusión de que la oxidación del amoniaco era técnicamente viable, y estableció las condiciones para una operación satisfactoria. Estas condiciones se recogieron en su U.S. Patent 858,904, solicitada el 26 de Junio de 1902 (concedida el 2 de Julio de 1907).*

Otro alemán, el profesor *Karl Kaiser, de Heidelberg, introdujo modificaciones al proceso original Ostwald. Así, empleó una tela de hilo de platino en lugar del hilo ondulado*



usado por aquel. Obtuvo también una patente para el esquema de precalentar el aire de oxidación separadamente y mezclarlo con el amoníaco justamente antes de entrar a la cámara catalítica, minimizando de este modo el contacto del amoníaco con superficies que simplemente lo descompondrían, *Chilton (1968)*.

La producción de alto tonelaje empezó en los años veinte con la obtención a gran escala de amoníaco sintético por el proceso Haber, *Brunborg y Holmesland (1985)*.

La mayor parte del enorme volumen requerido en las plantas de presión atmosférica se necesita para el lento proceso de oxidación del óxido nítrico, ya que éste se ve acelerado en proporción al cuadrado de la presión y necesita, consiguientemente, un tamaño de instalación y equipos contruidos inversamente proporcional a la tercera potencia de dicha variable, *Chilton (1968)* y *Honti (1976)*. Por lo tanto, las considerables ventajas inherentes a los procesos de presión elevada (menor tamaño de planta, concentración superior de ácido, coste de inversión inferior), compensan sobradamente el coste de la potencia de compresión y la eficiencia de conversión algo menor que caracterizan a estos procesos. De este modo, el desarrollo de la operación a presión, promovido en primer lugar por la compañía Du Pont, se generalizó rápidamente. En 1964 había en Estados Unidos alrededor de 68 plantas, *Chilton (1968)*.



En la actualidad, existen numerosos ejemplos en todo el mundo de las diversas combinaciones de plantas de ácido nítrico, en lo que se refiere a la presión de trabajo en los sistemas de oxidación-absorción, capítulo **cuatro**, sección **4.2.**, apartado **4.2.1.**

Una fase muy importante en el diseño de las plantas de ácido nítrico, cuyo desarrollo no corrió sin embargo parejo al del proceso de fabricación, es el referente al control de la polución atmosférica producida por las emisiones de gases nitrosos de dichas plantas. Las razones principales para el interés creciente que existe en reducirlas son de tipo económico y sanitario, *Busby (1978)*.

Las investigaciones al respecto realizadas por el **Johnson Matthey Research Group** se materializaron en 1971 en el catalizador **Honeycat**<sup>®</sup> fabricado en el centro *Antwerp* de *BASF*. Este catalizador consiguió que el gas de cola no superase las 200 ppm, con una vida útil en torno a 2-3 años.

España ha desarrollado una tecnología propia para la reducción catalítica de los gases nitrosos producidos en el proceso de fabricación del ácido nítrico, *Martínez Castella y Blanco Alvarez (1976)*; *Fernández y cols. (1978)* y *Marzo y Fernández (1982)*.



3.1.2. Génesis del catalizador de platino-rodio.

El número de catalizadores prácticos para una reacción dada aplicables a un uso comercial satisfactorio es bastante pequeño. Incluso aunque muchos catalizadores y formulaciones de los mismos pueden ser efectivos, pocos de ellos reunirán las rígidas demandas establecidas para un uso continuo y una juiciosa inversión de capital. Así pues, la selección de un catalizador apropiado para un proceso industrial debe hacerse en base al cumplimiento, en la extensión necesaria, de un conjunto de características optimizables que han servido para marcar la evolución del proceso de búsqueda del sistema catalítico más conveniente; en este caso, el proceso de oxidación del amoníaco, *Rase (1977), vols. I y II; y Denny y Twigg (1980)*.

El catalizador deseable presentará una selectividad extremadamente alta para la reacción principal de oxidación del amoníaco a óxido nítrico, posibilitando rendimientos en torno al 92-98%, y lo más baja posible para la reacción secundaria de oxidación a nitrógeno.

Prácticamente todas las superficies catalizan ambas reacciones en algún grado, y casi todos los materiales imaginables se han intentado y patentado. *Scott (1924)* compiló una lista de 52 sustancias, elementos o compuestos en orden de



su eficiencia catalítica para la reacción principal, según sus observaciones experimentales. La mayor parte de estos materiales, sin embargo, catalizan la reacción secundaria de oxidación a nitrógeno en tal grado que no son atractivos comercialmente. Ya en esa época, *Scott* encontró que el platino era el más eficiente, opinión que ha sido ampliamente justificada desde entonces.

Un catalizador de oxidación de amoníaco tiene que satisfacer además varios criterios importantes de diseño: tiempo óptimo de contacto, caída mínima de presión, y periodos de operación adecuados a la presión de la planta, *Busby* (1978).

Los catalizadores investigados se han agrupado en dos amplias clases, que difieren en su naturaleza química y disposición mecánica, *Handforth y Tilley* (1934); *Honti* (1976) y *Busby* (1978): **Oxidos metálicos**, extensamente estudiados por muchos investigadores, pero con escaso resultado, pues excepto en uno o dos casos, la eficiencia de tales catalizadores fue tan baja que hacía su uso antieconómico. Suelen tener forma granular, por ejemplo, tabletas o pastillas. **Metales del grupo del platino y sus aleaciones**, normalmente construidos en forma de telas de hilos finos, varias capas de las cuales se colocan juntas. Como la reacción debe llevarse a cabo a una temperatura superior a los 600<sup>0</sup>C y en condiciones oxidantes,



sólo unos pocos metales similares al platino soportarán estas condiciones y permanecerán en forma metálica. El platino es el metal sobresaliente de este grupo. Una tercera clase, que representa una combinación de las dos anteriores, *Alvarez y cols. (1982)*, incluiría los **catalizadores mixtos**, formados por una capa de telas de aleación de platino y otra de otro material, adosada por debajo o por encima de ésta.

#### **Oxidos metálicos.**

El primer trabajo conocido acerca de catalizadores no platínicos data de 1903, y es debido a *Ostwald*, quien patentó diversos óxidos de plata, cromo, oro, plomo, manganeso, magnesio, cobalto y níquel como catalizadores. También son de destacar las investigaciones sobre óxidos metálicos de *Scott (1924)* y *Plasil y Jaros (1963)*. La mayor parte de estos catalizadores demuestran un apreciable descenso en su actividad después de un determinado periodo de funcionamiento, que, junto a la gran sensibilidad que presentan al envenenamiento, los hacen difícilmente aplicables a escala industrial.

Otros problemas inherentes al uso de sistemas catalíticos con metales no preciosos son la falta de área superficial disponible para la reacción, y la falta de resistencia mecánica de las partículas catalíticas.



Así pues, se han investigado casi todos los óxidos metálicos y sus combinaciones, *Golodets y Ross (1983)*. Los mejores resultados se consiguieron con los de hierro, cobalto y plata (75-90% de rendimiento en óxido nítrico). La adición del 3-9% de promotores elevó considerablemente la eficiencia del catalizador. *Honti (1976)*, resume algunas de las composiciones más satisfactorias, con la temperatura respectiva y condiciones de rendimiento.

#### **Metales del grupo del platino.**

El platino puro fue el primero usado en la investigación, pero su aplicación industrial no resultó satisfactoria. Es activo, pero los rendimientos del proceso están en torno al 90-95% solamente, y no puede resistir el deterioro producido por las altas temperaturas, lo cual se traduce en una vida muy corta que hace inaceptable este caro catalizador. También se investigaron los otros metales del grupo, pero sin mucho éxito. El paladio es muy similar al platino en cuanto a su actividad y su sensibilidad a las altas temperaturas. Iridio y rutenio tienen actividades bajas, y el osmio se oxida rápidamente.

Un trabajo previo de *Parsons (1919)* sugería erróneamente que el platino no puede ser estirado en hilos finos a menos que contenga un elemento endurecedor, pero esta observación



parece ser el primer incentivo para el desarrollo de aleaciones de platino como catalizadores de oxidación de amoníaco, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de la tela. Paladio e iridio se consideraron elementos de aleación apropiados. Adiciones de paladio del 10-20% no afectaron a la actividad del catalizador, pero la activación no fue tan fácil como para una tela conteniendo un pequeño porcentaje de iridio. De este modo, una aleación de platino-iridio fue la primera que se usó en forma de tela en el proceso de oxidación de amoníaco.

Con el advenimiento de las plantas de oxidación de amoníaco de alta presión, la pérdida de metal del catalizador se convirtió en un factor económico significativo, y además de las aleaciones con propósitos de fortalecimiento, se estudiaron otras por su capacidad de reducir las pérdidas de catalizador y mejorar la eficiencia de conversión.

El diámetro de las telas puede variar de aproximadamente 0.5 metros en una planta de alta presión, a más de 3 metros en un reactor atmosférico. El catalizador debe por tanto poseer la suficiente resistencia mecánica para soportar los altos flujos de gas y la turbulencia a su través, así como las elevadas temperaturas desarrolladas en el transcurso de la reacción.



En este sentido, *Handforth y Tilley (1934)* efectuaron pruebas en planta piloto para un amplio rango de sistemas de aleación de metales preciosos. Se probó con rodio, ya que se sabía que platino-rodio es una aleación de buenas propiedades mecánicas, y los primeros resultados con estas aleaciones como catalizadores fueron sorprendentemente buenos.

A temperaturas elevadas, particularmente sobre  $900^{\circ}\text{C}$ , las pérdidas de metal aumentaron rápidamente para todos los materiales, de manera que a  $920^{\circ}\text{C}$  eran el doble que a  $840^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, la adición de rodio a la aleación redujo las pérdidas en todos los casos, de forma que las pérdidas en la aleación al 2% estuvieron en torno al 90% de las correspondientes al platino puro, y en la aleación al 10%, alrededor del 50%. Por otra parte, dichas pérdidas disminuyeron regularmente con el aumento del contenido en rodio, hasta alcanzar éste el 10%. No se obtuvieron resultados mejores con porcentajes superiores a éste. El estudio del rendimiento en óxido nítrico como una función del contenido en rodio de la aleación a diferentes temperaturas, obtuvo curvas que ascendían al principio rápidamente, pero sobre el 5-7% de rodio el efecto era menor, y sobre el 10%, insignificante.

La extensa investigación realizada por *Handforth y Tilley (1934)*, así como varias décadas de experiencia industrial, han demostrado que la mejor actividad (y mejor rendimiento en la



conversión a óxido nítrico), alta resistencia a la temperatura (y menos pérdidas, por tanto), buenas propiedades mecánicas y facultad de regeneración se obtienen con las aleaciones de Pt-Rh(10), **figura 3.1.**, "*Gauzes for ammonia oxidation plants*" (1986).

Además del platino y el rodio, de los metales del grupo sólo paladio e iridio soportan las condiciones oxidantes y la temperatura requerida por la reacción. El paladio se ha probado repetidamente. Aunque es un buen catalizador, (alta actividad, menos sensible a la contaminación, más barato y más ligero de peso), se torna quebradizo tras un corto periodo de servicio y puede incluso desmenuzarse en polvo al tocarlo. Las ventajas económicas que podían obtenerse con su uso, sin embargo, promovieron su investigación. Los experimentos de *Handforth y Tilley (1934)* demostraron que todas las aleaciones binarias de paladio ensayadas fallaron mecánicamente en un tiempo tan corto que resultaron inútiles.

En un nuevo intento de mejorar la eficiencia de los catalizadores de platino-rodio y reducir su deterioro, se investigaron las siguientes aleaciones binarias, *Handforth y Tilley (1934)*:

Pt-Au, Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Ag, Pt-Mo, Pt-Re, Pt-W, Pt-Ru y Pt-Cu, con diferentes porcentajes de los distintos metales. Un chequeo completo descubrió que ninguna mejoraba sensiblemente



las cualidades del platino. Algunas, sin embargo, presentaron poco o ningún deterioro. Aquellos elementos que se creían prometedores a pesar de estos resultados se ensayaron posteriormente en forma de aleaciones ternarias, *Handforth y Tilley (1934)*:

Pt-Rh-Ir, Pt-Rh-Ag, Pt-Rh-Co, Pt-Rh-Cu y Pt-Rh-Ni.

Igualmente se probaron aquí distintos porcentajes de los metales. De estas aleaciones, la Pt-Rh(1.6)-Co(0.4) empezó bien, pero la conversión disminuyó rápidamente hasta valores inadecuados. La pérdida de peso a 900<sup>0</sup>C fue muy superior a la del Pt-Rh(10). El cobalto, por tanto, no mejoró la resistencia al deterioro. La aleación de Pt-Rh(2)-Ir(2) registró una pérdida de peso a 900<sup>0</sup>C tres veces y media superior a la del Pt-Rh(10). Es decir, menos de 1/3 de la vida útil de esta última aleación.

Puede decirse que en todos los casos, la actuación global de las diversas aleaciones ensayadas fue inferior a la presentada por el Pt-Rh (5 ó 10). Así pues, a pesar de los esfuerzos dedicados a las investigaciones de otros posibles catalizadores que abarataran la producción de ácido nítrico, en la actualidad, la práctica totalidad de las plantas en servicio utilizan la aleación mencionada, *Philpott (1971)*; *Baker y cols. (1974)*; *Harbord (1974)*; *Chaston (1975)*; *Sperner y Hohmann (1976)*; *Busby y cols. (1978)* y *Pickwell (1981)*.



*Retmaniak y cols. (1983)*, patentaron un sistema catalítico que implica la utilización simultánea de las propiedades catalíticas de un catalizador de paladio y de su capacidad de retener platino, aunque es preciso prevenir las consecuencias de la menor fuerza mecánica del paladio.

*Rubel y Pszonicka (1986)* observaron que las aleaciones de Pt(92.5)-Pd(4)-Rh(3.5), presentan la misma selectividad que las de Pt-Rh (5 ó 10).

#### **Catalizadores mixtos.**

Están formados por telas de platino-rodio junto con telas de otro material. Estos catalizadores, en muchos casos, no sólo no presentan disminución de su actividad catalítica, sino que frecuentemente ésta aumenta con el tiempo, ya que el lecho no platínico recupera parte del platino desprendido formándose centros de gran actividad para la catálisis, *Gillespie y Kenson (1971)* y *Alvarez y cols. (1982)*.

*Gillespie y Kenson (1971)* desarrollaron un distribuidor de gas colocado aguas abajo del lecho catalítico, "Random Pack".<sup>®</sup> La mejora conseguida en la uniformidad de la distribución del gas produjo una reducción en las pérdidas por volatilización de platino del 25-30%, con un 40-45% de la carga (g/Tm HNO<sub>3</sub>) normal de la tela instalada en el



convertidor.

*Alvarez y cols. (1982)* utilizaron paquetes catalíticos formados por una o dos telas de platino-rodio ya activadas, y un número variable de telas de acero inoxidable 80/20, colocadas aguas arriba de las telas de platino-rodio. De sus experiencias concluyeron que el rendimiento de los distintos paquetes estudiados aumenta con el tiempo de funcionamiento hasta alcanzar un valor límite, y depende, para cada uno de ellos, no sólo del número de telas de platino colocadas, sino también del número de telas de acero inoxidable, y de su distancia a las telas platínicas. Posteriormente estudiaron el comportamiento de telas de otros materiales no platínicos, como el níquel y el acero inoxidable 37/18, *Alvarez y cols. (1984)*. En ambos casos se obtuvieron buenas eficiencias de conversión, pero los conjuntos catalíticos adolecieron del inconveniente de la fragilización.

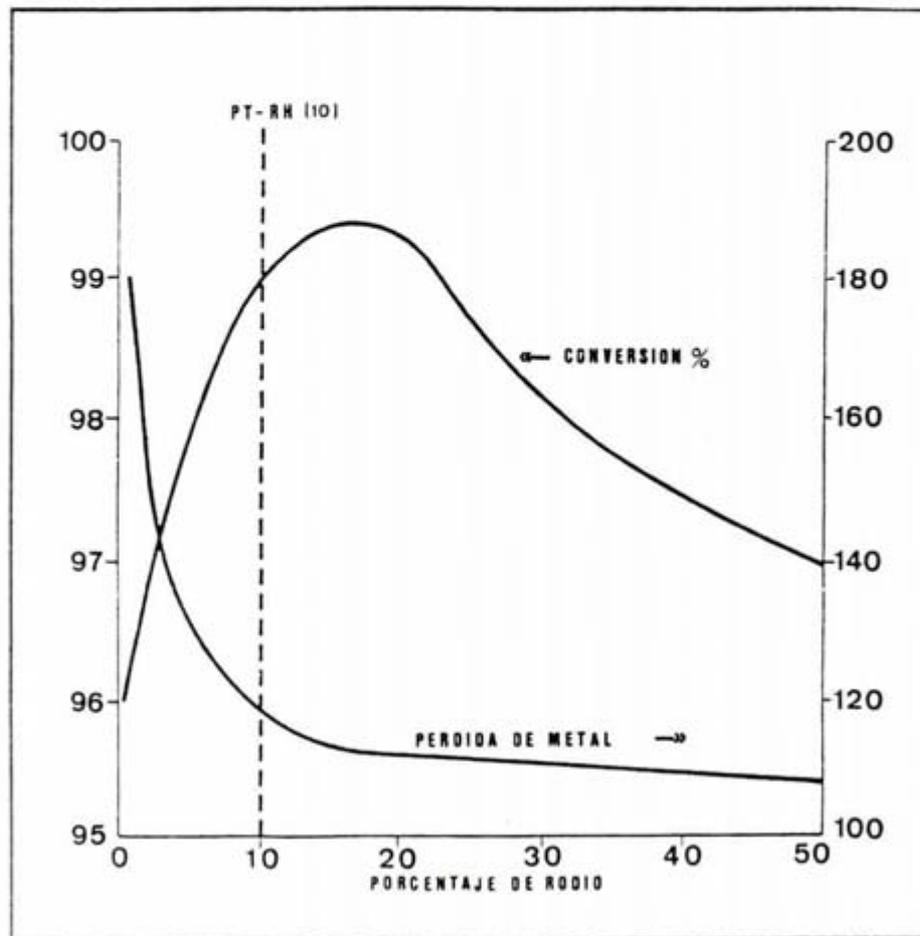
Las grandes compañías (**Johnson Matthey, Engelhard, Degussa...**) persisten en la búsqueda de nuevas combinaciones de paquetes catalíticos que permitan reducir la carga y las pérdidas del catalizador de platino. Así, en 1988, **Engelhard** presentó el catalizador "**Hylite**",<sup>®</sup> "*Hylite ammonia oxidation gauze*" (1988), caracterizado por la consecución de un encendido rápido, resistencia al envenenamiento por hierro y a la formación de óxido de rodio. También demostró una



eficiencia más alta que la de los catalizadores convencionales durante todo el ciclo de operación, alcanzando igualmente un máximo muy superior, Fisher y Lang (1988).

Figura 3.1.

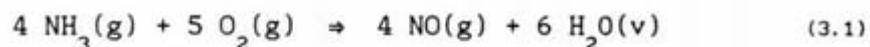
Determinación de la composición óptima de la aleación de la tela catalítica, "Gauzes for ammonia oxidation plants" (1986).



3.1.3. Estudio físico-químico de la reacción.

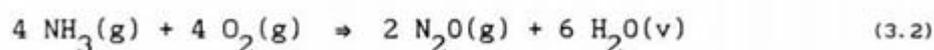
3.1.3.1. Termodinámica.

La oxidación catalítica del amoníaco a óxido nítrico es una reacción heterogénea extremadamente rápida (tiempo de reacción aproximado :  $10^{-4}$  s). El amoníaco se difunde a través de la película gaseosa hasta que alcanza la superficie del catalizador, donde reacciona con el oxígeno adsorbido para formar óxido nítrico, según, Andrew (1985):

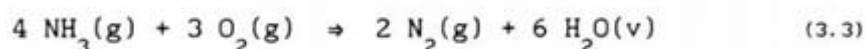


$$\Delta H = -216.7 \text{ Kcal/mol-g}$$

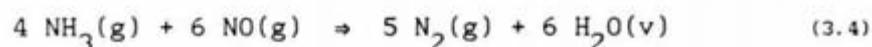
Junto a la reacción principal (3.1) pueden tener lugar las siguientes reacciones secundarias :



$$\Delta H = -263.9 \text{ Kcal/mol-g.}$$



$$\Delta H = -303.1 \text{ Kcal/mol-g.}$$



$$\Delta H = -432.5 \text{ Kcal/mol-g.}$$

Todas las reacciones son lo bastante exotérmicas como



para automantenerse. Las reacciones (3.1) (3.2) y (3.3) tienen lugar de forma directa y prácticamente irreversible, pero termodinámicamente la reacción (3.3) es la más completa y de hecho, en la combustión del amoníaco, en circunstancias normales, sólo se forma nitrógeno. Así pues, la presencia de un catalizador adecuado es imprescindible para producir óxido nítrico. La reacción (3.4) sólo tiene lugar si la velocidad de los gases es tan pequeña como para que pueda producirse difusión del óxido nítrico ya formado hacia el catalizador. Esta reacción secundaria se evita gracias al pequeñísimo tiempo de contacto de la masa gaseosa con las telas catalíticas.

Con un buen diseño del reactor catalítico es posible alcanzar una conversión a óxido nítrico del 93-98% del amoníaco alimentado. Este alto grado de selectividad puede conseguirse minimizando los efectos de las reacciones que ocasionan pérdidas, (3.2), (3.3) y (3.4), con relación a la reacción de formación del óxido nítrico, *Andrew (1985)*.

A bajas temperaturas de operación, la selectividad de la reacción de oxidación produce buenos rendimientos de  $N_2O$  y  $N_2$ ; a altas temperaturas se producen buenos rendimientos de  $NO$ , mientras que a temperaturas intermedias se produce una mezcla de  $NO$ ,  $N_2$  y  $N_2O$ . Consecuentemente, a bajas temperaturas la velocidad de conversión del amoníaco está limitada cinéticamente, existiendo concentraciones relativamente altas



de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{O}_2$  en contacto con el catalizador. A altas temperaturas todos los catalizadores tienen sus velocidades de oxidación de amoníaco limitadas por el acceso difusional del amoníaco a sus superficies a través de la "película de gas", *Andrew (1985)*.

Teniendo en cuenta lo anterior, las pérdidas de rendimiento en una planta de ácido nítrico pueden ser debidas a las siguientes reacciones indeseables, *Andrew (1985)* y *Mandelik y Turner (1977)*:

**a) Pérdida de selectividad.** La superficie del catalizador está sometida a una presión parcial de amoníaco muy pequeña y a una presión parcial de oxígeno reducida. Existe evidencia de que la reacción heterogénea catalizada entre amoníaco y óxido nítrico conducente a la formación de  $\text{N}_2\text{O}$  o de  $\text{N}_2$ , se intensifica por la presencia simultánea de presiones parciales apreciables de amoníaco y óxido nítrico. Por otra parte, el resultado de un envenenamiento es la reducción de la actividad catalítica debido a la disminución del área superficial efectiva. Esta disminución en el área superficial no altera por sí misma la selectividad del catalizador, sino que, más bien, como la presión parcial de amoníaco aumenta en contacto con la superficie, la selectividad decrece conforme transcurre la reacción (3.4). La respuesta comercial a este problema (aparte de excluir los venenos tanto como sea posible) es aumentar la temperatura de reacción, incrementando así la



actividad.

b) **Descomposición del NO a  $N_2$  y  $O_2$ .** Tiene lugar si se emplea un número excesivo de telas catalíticas. Puede evitarse enfriando rápidamente los gases de reacción y evitando su contacto con las superficies metálicas calientes.

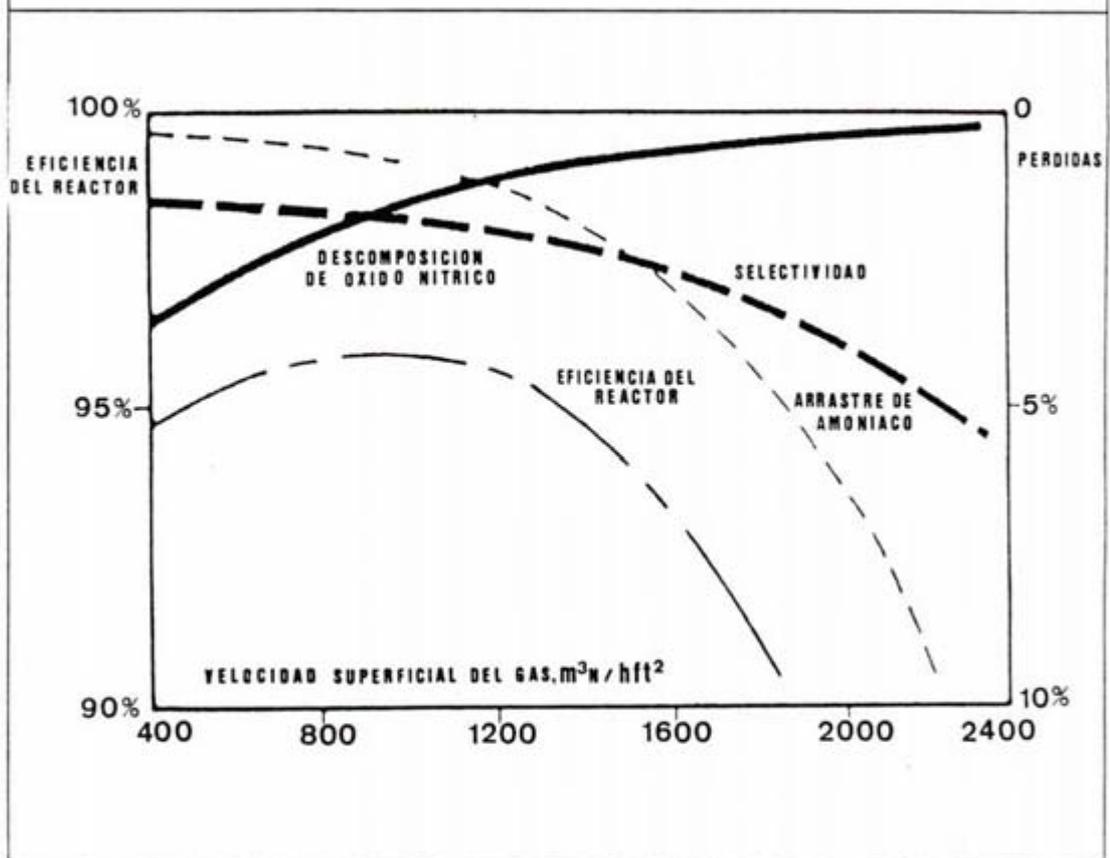
c) Finalmente, hay circunstancias en que **una inadecuada cantidad de catalizador para un flujo dado de gas**, permite que parte del amoníaco se escape a través del lecho catalítico, reaccionando con NO para dar  $N_2$  y perdiéndose ambos, por tanto.

En la figura 3.2. se representan los valores típicos de pérdidas para los tres términos citados, mostrando su contribución a la eficiencia del quemador, *Andrew (1985)*.



Figura 3.2.

Variación de la eficiencia del reactor catalítico de oxidación de amoniaco con la velocidad superficial del gas, mostrando los orígenes de las pérdidas en la conversión, Andrew (1985).



3.1.3.2. Cinética y mecanismo.

La cinética química y el mecanismo de la oxidación de amoníaco sobre aleaciones metálicas no se han estudiado, pero puede asumirse que los modelos planteables para estos catalizadores son similares a los predichos para los metales individuales, *Golodets y Ross (1983)*.

**CINETICA.**

Para la proposición de una cinética general de la reacción catalítica en estudio, tendremos en cuenta las consideraciones expuestas en el subapartado 3.1.3.1., ampliamente corroboradas en la literatura, *Oele (1958)*; *Honti (1976)*; *Rase (1977)* y *Andrew (1985)*. Es decir, bajo las condiciones normales de operación, el transporte físico de amoníaco a la superficie del catalizador es la etapa determinante de la velocidad. A bajas temperaturas, o con el catalizador desactivado, la velocidad química puede llegar a ser limitante o parcialmente limitante. Con el catalizador activo, sin embargo, está claro que las altas temperaturas y velocidades producirán esencialmente la conversión total del amoníaco a óxido nítrico.

Sobre la base del control en la transferencia de masa, la velocidad de oxidación del amoníaco puede escribirse en



términos de un coeficiente de transferencia de materia,  $k_{gA}^s$ , considerando la presión parcial de amoníaco en la superficie del catalizador igual a cero para esta reacción rápida:

$$(-r_a) = k_{gA}^s a_{WR} P_A \quad (3.5)$$

donde  $P_A$  es la presión parcial del amoníaco en el seno del fluido y  $a_{WR}$  es el área superficial por unidad de volumen de la tela. Según *Rase (1977)*, aunque en lechos poco profundos de este tipo la difusión axial debe ser importante, las elevadas velocidades de flujo que se dan en los equipos comerciales minimizan el problema anterior frente al de la consecución de una distribución igualitaria de flujo a través de las telas. Este inconveniente puede aliviarse con un distribuidor de gas colocado aguas abajo del lecho catalítico. Por tanto, *Rase* acepta en primera aproximación el desarrollo de un modelo basado en el flujo pistón.

*Salvador y Sánchez (1979)* transformaron la expresión (3.5) teniendo en cuenta la variación de densidad de la mezcla reaccionante, para lo cual determinaron los correspondientes factores de expansión, en los supuestos de una planta de media presión (5 ata) y de una de alta presión (9 ata), para la misma producción de ácido.

Igualmente, en 1980 indicaron que la ecuación (3.5)



permite el cálculo del grado de conversión cuando se trata de una tela nueva, es decir, cuando la resistencia a la penetración en los poros que van apareciendo es despreciable. Por tanto, opinan que es preciso tener en cuenta la pérdida de actividad del catalizador, a través de la resistencia difusional en los poros que se van formando, y en consecuencia modifican el modelo de Rase.

*Sánchez y Salvador (1984)* analizaron la influencia de los factores que afectan al rendimiento en óxido nítrico, relacionándolos con el grado de conversión, para catalizadores de media y alta presión.

Las razones esgrimidas por *Rase (1977)* para aceptar el flujo pistón no son aceptadas por *Shimizu y cols. (1982)*, en razón de que el lecho catalítico en cuestión sólo tiene unos pocos milímetros de grueso. Por otra parte, hacen notar que un modelo basado únicamente en el control por difusión no puede explicar la dependencia de la conversión de amoníaco respecto de la temperatura, ni el elevado número de telas usado en las plantas de alta presión. Por tanto, estos autores analizan comparativamente tres modelos: control en la difusión y flujo pistón; control en la difusión y dispersión (retromezcla); y control en la difusión - reacción y dispersión. Concluyen que el último modelo es el más apropiado, y que cualquiera que se proponga debe tener en cuenta no sólo la difusión, sino



también la retromezcla o dispersión y la reacción química.

#### MECANISMO.

A pesar de los numerosos estudios que se han llevado a cabo para este proceso, el mecanismo detallado de la reacción aún es objeto de discusiones y controversias no resueltas.

Ya en 1922, *Langmuir* probó que tenía lugar la adsorción de oxígeno atómico, de modo que casi cada molécula de amoníaco que chocaba con la superficie del catalizador, daba finalmente una molécula de óxido nítrico, siempre que las condiciones fueran favorables. Así pues, una capa de átomos de oxígeno se quimisorbe sobre la superficie del platino. En ausencia de esta capa se obtiene nitrógeno. La formación de la misma es muy rápida y es estable incluso a  $1500^{\circ}\text{C}$ . Su presencia se demuestra por el incremento de la función trabajo y la disminución de la susceptibilidad magnética. El oxígeno quimisorbido forma con el platino un enlace tan fuerte como el enlace químico en  $\text{PtO}$ , *Honti (1976)*.

Antes de los años 60, se propusieron numerosos mecanismos para la reacción sobre platino, involucrando varias especies tales como  $\text{HNO}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{N}_2\text{H}_4$ , aunque no había evidencia directa para ninguno de estos intermedios y poca información, caso de haber alguna, con



relación a su estabilidad sobre la superficie del platino, *Bond (1962)*.

Existen tres teorías clásicas que proponen mecanismos basados en la formación inicial de especies alternativas en la primera etapa de la reacción.

La primera, denominada **teoría del nitrosilo**, se debe a *Andrussow (1951)*, y considera que el amoníaco reacciona con oxígeno molecular para obtener el intermedio nitrosilo ( $\text{HNO}$ ), lo cual es altamente improbable pues no se detectó  $\text{O}_2$  en la superficie del catalizador. Además, la energía de activación es demasiado alta.

La segunda, **teoría de la hidroxilamina**, propugnada por *Bodenstein (1934)*, se basa en la formación de la hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ) como intermedio, a partir del amoníaco y el oxígeno atómico adsorbidos sobre la superficie del catalizador. Sus autores aportaron evidencias experimentales mediante la detección de hidroxilamina a baja presión y alta temperatura. Sin embargo, *Zawadzki (1950)* esgrimió como argumentos en contra de este mecanismo la endotermicidad de la reacción y la limitación de la elevada temperatura precisa para obtener el intermedio.

La tercera, conocida como **teoría de la imida**, fue



desarrollada por Zawadzki (1950), y presenta como etapa inicial la reacción globalmente exotérmica del amoníaco con un átomo de oxígeno adsorbido sobre la superficie del platino, para obtener el intermedio imida (NH). Esta teoría se apoya en argumentos tales como la detección del espectro característico de la imida en reacciones en las que intervienen  $N_2$  e  $H_2$ , y la identificación de la hidracina entre los productos de varias reacciones en las que toma parte el amoníaco.

Los estudios posteriores sobre oxidación de amoníaco se ayudaron con la aplicación de técnicas superficiales sensibles y se realizaron a presiones en el rango de  $10^{-3}$ -1 torr bajo condiciones de estado estacionario, pero sin intentar caracterizar las superficies metálicas catalíticas, Fogel y cols. (1964) y Nutt y Kapur (1968 y 1969).

Fogel y Nutt coinciden en afirmar que el mecanismo de reacción no implica la formación intermedia de un radical gaseoso, y que debe transcurrir directamente en procesos de una sola etapa sobre la superficie del catalizador. La oxidación ocurriría a través de la reacción entre el oxígeno molecular y/o atómico adsorbido y el amoníaco adsorbido.

Molinari y cols. (1965) encontraron que la actividad catalítica de una aleación de Pt-Rh(10) se intensifica cuando se oxida el amoníaco a bajas temperaturas por una mezcla de



$O_2+O$  en lugar de  $O_2$ . Apuntan como causa posible una influencia específica de los átomos sobre el propio proceso catalítico, que puede ser de dos tipos (aumento del recubrimiento superficial o transferencia de energía a la capa quimisorbida).

En ninguno de los mecanismos de reacción propuestos se ha hecho ningún intento por considerar el arreglo geométrico más adecuado de los reactantes sobre la superficie del catalizador y deducir de éste el camino más probable para la reacción, *Hughes (1975)*.

En primer lugar es necesario proponer una forma posible para la especie catalítica activa. Hay muchas evidencias, *Chaston (1964)*; *Nowak (1966)* y *Akhtar y Tomkins (1971)*, que sugieren que es alguna forma de óxido de platino originada probablemente durante la denominada "activación" de la tela.

Según *Hughes (1975)* el enlace de la molécula de amoníaco podría ser de tipo  $\sigma$ , mientras que las moléculas de oxígeno podrían formar un complejo mediante un enlace  $\pi$  con los átomos de platino. Este investigador deduce de las consideraciones estequiométricas que la etapa inicial más probable es la reacción entre amoníaco y oxígeno molecular. Para que ocurra la reacción las dos moléculas deben yuxtaponerse y esto sugiere que la adsorción tiene lugar sobre átomos metálicos



localizados en los bordes de la red.

*Gland y cols. (1978)* estudiaron el proceso de oxidación de amoníaco bajo condiciones de ultra-alto vacío (UHV) utilizando una superficie escalonada de un monocristal de platino. Sus resultados demostraron que los escalones (discontinuidades) de la superficie son los centros más activos para la producción de óxido nítrico y nitrógeno. De este modo explicaron la dependencia de la oxidación catalítica respecto de la temperatura y la presión, como resultado de la competición entre NO, NH<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> por los centros activos de la superficie.

Sus conclusiones, junto con los resultados de trabajos previos, *Pignet y Schmidt (1975)*; *Nutt y Kapur (1968 y 1969)*; *Ostermaier y cols. (1974)* y *Fogel y cols. (1964)*, sugieren la importancia de la reacción de iniciación, NH<sub>3</sub> (ads, Pt) + O (ads, Pt), particularmente a bajas temperaturas a las que la descomposición del amoníaco es demasiado lenta para ser importante.

*Kuchaev y Nikitushina (1980)* coinciden con la mayoría de investigadores citados en que la adsorción de oxígeno sobre el catalizador es disociativa; además sugieren que es reversible a temperaturas elevadas (500-600°C). La adsorción de amoníaco es reversible y no disociativa, *Pignet y Schmidt (1975)* y



*Gland y cols. (1978). Kuchaev y Nikitushina (1980)* observaron la existencia de dos regiones cinéticas, y proponen para explicarla un esquema mecanicista que incluye tres rutas básicas. Dos de ellas conducen a la misma ecuación global de oxidación de amoníaco para dar óxido nítrico, siendo la única diferencia que el oxígeno adsorbido reacciona en una ruta con las moléculas de amoníaco provenientes de la fase gas (ruta de impacto) y en la otra con las moléculas de amoníaco adsorbidas (ruta de adsorción).

*Selwyn y Lin (1983)* detectaron con la técnica de fluorescencia inducida por láser, (LIF), la producción de radicales NH y OH. Para explicar su presencia en la oxidación catalítica de amoníaco sobre platino a altas temperaturas, emplearon un mecanismo radical-atómico que incluye especies superficiales clave estables: H, N, NH, O y OH, en lugar del mecanismo molecular previamente establecido por *Fogel y cols. (1964)*.

Sobre la base del mecanismo para la descomposición del amoníaco establecido en un primer trabajo, *Selwyn y Lin (1982)*, y los resultados del estudio efectuado en 1983 y de otras investigaciones, *Stacey (1980)* y *Foner y Hudson (1984)*, *Selwyn y Lin (1985)* propusieron un mecanismo de descomposición - oxidación del amoníaco conducente a la formación de las especies NH, N<sub>2</sub>, OH y NO. Este mecanismo es consistente con



los resultados obtenidos por Asscher y cols. (1984), quienes detectaron el NO formado bajo condiciones de UHV.

Una extensa búsqueda, bajo todas las condiciones estudiadas, de la presencia de productos radicales y transitorios triatómicos, ( $\text{NH}_2$ , HNO,  $\text{NO}_2$ ) que pueden ser detectados fácil e inequívocamente por LIF, resultó infructuosa. Se cree que estas especies poliatómicas son termodinámicamente inestables a las altas temperaturas utilizadas, y por tanto no son probablemente de importancia para la química de la oxidación catalítica del amoníaco bajo estas condiciones.

La investigación bibliográfica realizada permite por tanto extraer las siguientes conclusiones:

1. La velocidad de la reacción de oxidación catalítica del amoníaco sobre platino viene determinada por las velocidades de difusión del amoníaco y del oxígeno a la superficie del catalizador.

2. Hay acuerdo general sobre la importancia de la reacción de iniciación,  $\text{NH}_3(\text{ads, Pt}) + \text{O}(\text{ads, Pt})$

3. Existen dos tendencias fundamentales respecto al mecanismo real de la reacción:



3.1. Procesos en varias etapas, con quimisorción disociativa de oxígeno (teoría de la hidroxilamina, teoría de la imida, mecanismo radical-atómico de *Selwyn y Lin (1985)*).

3.2. Procesos en una etapa, y reacción directa del amoníaco con oxígeno (molecular o atómico). Debido a *Fogel y cols. (1964)*, y apoyado por *Nutt y Kapur (1968)*; *Hughes (1975)* y *Gland y cols. (1978)*.

4. Los principales intermedios detectados en el proceso de oxidación son  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  y  $\text{N}$ .



### 3.2. Desactivación del catalizador.

#### 3.2.1. Introducción.

Los principales problemas que interesan a los fabricantes de ácido nítrico son las pérdidas de platino, la disminución de la actividad de las telas durante el uso y la activación de las superficies al comienzo de la combustión. Este último es un fenómeno complejo relacionado con la reestructuración de las superficies de la aleación durante el pretratamiento del catalizador y las primeras etapas de la vida del mismo, *Connor (1967); Philpott (1971); Harbord (1974); Pszonicka y Dymkowski (1978) y Busby y Trimm (1979)*.

Así pues, en el apartado 3.2.3. se hace una semblanza de la evolución de la investigación científica centrada en estos tres problemas, considerando que pueden englobarse en uno sólo: cómo conseguir la máxima eficacia para la acción catalítica de la aleación de platino-rodio en la reacción de oxidación del amoníaco. En efecto, una óptima activación de las telas al comienzo del proceso proporcionará picos mayores de actividad y mayor duración del ciclo productivo. Del mismo modo, el control sobre los factores que intervienen en las pérdidas de platino y rodio permitirá mantener éstas en un rango aceptable para la economía de fabricación, apartado 3.2.2.. Este objetivo puede conseguirse a través de la dilucidación del mecanismo íntimo de la desactivación del



catalizador, de cuyo conocimiento pueden extraerse conclusiones valiosas para la optimización del proceso.

De todo lo expuesto se deduce que en el análisis de la desactivación del catalizador hay que considerar dos mecanismos que solapan, uno determinístico que depende de los parámetros físico-químicos del proceso, y otro estocástico que depende principalmente del tiempo de operación del catalizador, es decir, de la erosión mecánica y el fenómeno de desmenuzamiento. Esta es la razón por la que deberían usarse modelos estocásticos y no determinísticos para la descripción del proceso de deterioro del catalizador, *Zabrzewski y Zmyslony (1987)*.

Aunque recientemente, y con la ayuda de técnicas físicas para el análisis químico superficial, se han hecho notables avances en el entendimiento de todos estos procesos, quedan aún muchas lagunas, sobre todo en lo que se refiere a plantas de alta presión.



3.2.2. Factores que afectan a la velocidad de desactivación.

La velocidad de desactivación del catalizador depende del tiempo de operación y de ciertos parámetros físicos y químicos, que a su vez dependen del tipo de proceso y la posición ocupada por cada tela en el paquete catalítico. Finalmente, y como consecuencia de los valores adoptados por los parámetros anteriores, tendrán lugar unas determinadas pérdidas de masa. Así pues, conviene revisar con cierto detalle la influencia de estos condicionantes, pues es decisiva para la comprensión del fenómeno de las pérdidas y el envejecimiento del catalizador.

La reacción catalítica en estudio puede considerarse afectada por dos tipos fundamentales de factores, *Honti (1976)* y *Alvarez González y Cordon Rodríguez (1980)*.

- relativos al catalizador (composición, geometría)
- relativos a los parámetros del proceso (composición de la mezcla gaseosa, temperatura de reacción, tiempo de contacto, presión).





### 3.2.2.1. Factores relativos al catalizador.

#### Composición.

Los catalizadores de platino son muy sensibles a impurezas minoritarias de fósforo, arsénico, antimonio, plomo, cinc, cadmio, aluminio, bismuto y silicio, así como a sus compuestos. Estos elementos forman eutécticos de bajo punto de fusión con el platino, especialmente en los límites de grano cristalinos, y los hilos se rompen con el tiempo. Materiales típicos son los óxidos de hierro, calcio, magnesio, sílice y silicatos de calcio y magnesio, así como el fosfato de calcio. Estos compuestos podrían encontrarse en el aire que entra a la planta, no habiéndose purificado éste lo suficiente si los filtros no se diseñaron adecuadamente o adolecieron de un buen mantenimiento. El óxido de hierro puede también estar presente en forma de pequeñas partículas de herrumbre en el sistema de tuberías. Por tanto, no se puede utilizar material de construcción de acero al carbón entre los filtros de aire y amoníaco y las telas del catalizador. También pueden afectarle venenos temporales como  $\text{SO}_2$ . Por último, es preciso tener en cuenta que los materiales de construcción usados no catalizan la oxidación del amoníaco para obtener óxido nítrico, pero pueden tener un efecto catalítico sobre la descomposición del amoníaco, *Honti (1976)*.

Con las telas de platino-rodio cuya temperatura de



operación normal es baja (menor de  $800^{\circ}\text{C}$ ), los venenos pueden también provocar una disminución irreversible en la actividad, cuya consecuencia es un retardo en el proceso cinético con respecto al proceso difusional de transferencia de masa gaseosa. Esto da como resultado que la parte superior del lecho catalítico deja de estar limitada completamente por la difusión. Su temperatura cae entonces localmente por debajo de la temperatura adiabática de reacción, un fenómeno visible, ya que el fragmento envenenado llega a estar más oscuro. La baja temperatura también está asociada con una presión parcial de oxígeno algo mayor en contacto con el catalizador. Esta combinación favorece la presencia de óxido de rodio en su superficie, que se acumula allí por difusión en forma metálica desde el núcleo del hilo.

El óxido de rodio tiene una baja actividad con relación al platino metálico, con el resultado de que la actividad catalítica de las telas superiores decrece rápida e irreversiblemente. Sin embargo, el grueso de la conversión de amoníaco a óxido nítrico tiene lugar en las telas delanteras, contribuyendo las últimas telas muy poco al proceso catalítico. Por ello, conforme las primeras van perdiendo actividad o siendo envenenadas (hierro, calcio, fósforo, presentes en la corriente gaseosa) deben sustituirse por las telas situadas debajo. El efecto de un baño ácido desoxidante consiste en eliminar los contaminantes superficiales de la



tela, pero no los que se hayan difundido hacia el interior. Por tanto, puede obtenerse tras él una elevada eficiencia inicial, pero la velocidad de deterioro es mayor que con telas nuevas. El óxido de rodio se reduce, por ejemplo, operando las telas a temperatura superior.

Las telas colocadas en la parte superior que simplemente han perdido actividad debido a desintegración mecánica, constituyen una amenaza mucho menor, ya que el metal que queda permanece activo y selectivo.

Geometría del paquete.

La forma del catalizador es de gran importancia. Una superficie grande, alta resistencia mecánica y baja pérdida de carga favorecen la disminución de las pérdidas de metal.

La disposición actual del catalizador consiste en un paquete de varias telas colocadas unas sobre otras, ya que es imposible obtener un buen rendimiento de conversión con una sola tela. Si dichas telas no permanecen estrechamente unidas se produce, en el espacio libre que aparece entre ellas, una oxidación no catalítica del amoníaco y la reacción de éste con el óxido nítrico formado; ambas producen una pérdida en el rendimiento. En las plantas industriales se usan paquetes de 3-5 telas (plantas de presión atmosférica), de 6-10 en las

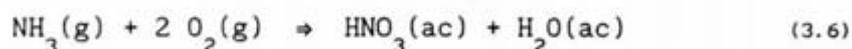


plantas que trabajan a media presión y de 20-30 en las plantas de alta presión, *Busby y cols. (1978)*.

### 3.2.2.2. Factores relativos a los parámetros del proceso

#### Composición del gas

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción global:



así como el hecho de que en las operaciones industriales actuales se requiere un exceso de oxígeno por encima de la cantidad teórica para un buen rendimiento en la oxidación tanto del amoníaco como del óxido nítrico, es posible investigar la concentración óptima de amoníaco en el rango 7.5-14.4%. En este rango, dos factores influyen en la decisión:

- el efecto de la composición del gas sobre el rendimiento.
- la elevación de temperatura en función de la composición.

Del análisis de ambos, *Honti (1976)* deduce que la concentración de amoníaco se escoge en un margen muy estrecho entre la pérdida apreciable del rendimiento de la operación en la conversión (sobre el 12%) y la necesidad de precalentamiento (por debajo del 11%).



Temperatura, tiempo de contacto y presión.

Con objeto de establecer la mejor composición se debe fijar la **temperatura óptima**. A mayor temperatura de contacto mayor velocidad de reacción, o menor es el tiempo de contacto necesario, y por tanto, mayor es la carga específica, cantidad de amoníaco quemada sobre el catalizador.

Por otro lado, con el incremento de temperatura, se elevan demasiado y muy rápidamente las pérdidas de platino; éste es el factor económico que decide la temperatura de operación.

El **tiempo de contacto óptimo** varía grandemente con la temperatura. Una elevación de ésta en 100°C duplica la velocidad de reacción, y de este modo, el tiempo de contacto se reduce a la mitad, lo cual significa doble capacidad.

A presión atmosférica y con una temperatura en torno a los 800°C, son normales los tiempos de contacto ya mencionados de  $10^{-4}$  s, y una tela normal puede quemar entre 600-900 kg de amoníaco por metro cuadrado de superficie activa y día. A 8 atm y 900°C, y para la misma superficie activa se pueden quemar entre 1200-1700 kg de amoníaco.

Los requerimientos de metales nobles son por tanto muy



diferentes. Para las plantas a presión atmosférica y una capacidad de 1 Tm  $\text{NH}_3$ /día se necesitan cerca de 0.5 kg de catalizador. Para las plantas de alta presión sólo se necesitan para la misma operación 0.25 kg de catalizador.

*Roudier y cols. (1971)* resumen del modo siguiente las diversas influencias de las que depende el consumo de platino en las telas catalíticas :

**1. Calidad de las telas.** El consumo de platino disminuye añadiendo rodio al catalizador, hasta un 10%. Por encima de este valor, la aleación se vuelve dura y quebradiza, de forma que las pérdidas aumentan de nuevo.

**2.** Coincide con *Busby y cols. (1978)* en cuanto a la influencia que sobre el consumo de platino ejercen el **número y posición de las telas en el paquete catalítico**. La eficiencia de conversión aumenta inicialmente de forma progresiva conforme se añaden telas al paquete, pero por encima de 20, el aumento es insignificante. Si la carga de amoniaco es baja, la mayor parte de la reacción se completa en las primeras telas, con pérdidas elevadas, por tanto. Sin embargo, las pérdidas por tela caen rápidamente y son comparativamente bajas para las telas posteriores. Elevando la carga, el valor máximo de las pérdidas se alcanza en alguna posición intermedia del paquete, siguiéndole un descenso más suave.



3. Hay una **duración ideal** de las telas que corresponde a un consumo específico mínimo, involucrando un periodo de tres a seis meses. No obstante, y dependiendo de la clase de proceso, el catalizador es reemplazado tras ciclos productivos que oscilan desde un año (procesos a presión atmosférica) a un mes (procesos de alta presión). Durante estos periodos el catalizador puede llegar a perder hasta el 25-30% de su masa original.

4. El consumo de platino aumenta con la **temperatura y los choques térmicos** (paradas, arranques).

5. El consumo de platino aumenta con la **presión**, multiplicándose por cinco las pérdidas cuando la presión del quemador pasa de 1 a 8 atmósferas. Este incremento podría deberse al hecho de que los procesos de alta presión buscan minimizar el descenso del rendimiento:

-aumentando la temperatura.

-multiplicando las telas y los cambios de las mismas.

Sin embargo, debe calcularse en cada caso el balance económico resultante de un coste de inversión inferior (mayor presión), y el inconveniente de mayores consumos de amoníaco, platino y energía. Este balance conducirá a la elección de la presión de combustión más conveniente.



3.2.3. Desarrollo del conocimiento científico sobre el tema.

3.2.3.1. Análisis de las pérdidas de metal.

El primer estudio riguroso sobre pérdidas de metal en aleaciones catalíticas de platino-rodio para la oxidación del amoníaco, se debe a *Handforth y Tilley (1934)*. Estos investigadores midieron las velocidades de pérdida de catalizador en términos de diferencia de peso, para una geometría dada de las telas, presión atmosférica y 9-11%  $\text{NH}_3$  a velocidades de 18-113 kg  $\text{NH}_3$ /28.35 g de catalizador y día. Observaron que la pérdida total de catalizador a una temperatura dada y para una aleación concreta era proporcional al peso total de oxígeno en la mezcla de gas que había circulado sobre el catalizador. Encontraron también que, para diferentes aleaciones de platino-rodio, dichas pérdidas aumentaban logarítmicamente con respecto a la disminución del valor recíproco de la temperatura. Para las aleaciones normales que contienen 5-10% de rodio, las pérdidas aumentan 10 veces cuando la temperatura de las telas de platino se eleva de 823<sup>0</sup>C a 923<sup>0</sup>C.

*Oele (1958)*, apuntó que son función del caudal total de gas, la máxima temperatura absoluta y el cociente entre las presiones parciales de amoníaco y oxígeno. Igualmente, *Krier y Jaffe (1963)* observaron la proporcionalidad entre las



pérdidas de platino y la presión parcial de oxígeno.

*Nowak (1966)* comparó las velocidades experimentales de pérdidas de platino obtenidas por *Handforth y Tilley (1934)*, con las obtenidas por *Fryburg y Petrus (1961)* para la evaporación del dióxido de platino de cintas de platino calentadas eléctricamente en oxígeno y en aire. La comparación favorable obtenida le llevó a sugerir la hipótesis de que la volatilización del platino por oxidación contribuía significativamente a las pérdidas del catalizador durante la oxidación del amoníaco, aunque con las reservas propias de la escasa experimentación existente entonces encaminada a la simulación del proceso real (condición superficial del catalizador y parámetros tecnológicos de operación).

Podría considerarse que el proceso de pérdida de platino fuera el resultado de dos reacciones paralelas, la sublimación del metal y la formación de un óxido volátil, *Chaston (1964)*. Pero según *Alcock (1961)*, la sublimación del platino a  $900^{\circ}\text{C}$  es despreciable, y sólo la formación de óxidos volátiles puede explicar el empobrecimiento de la aleación.

En 1969, *Nowak* calculó, siguiendo el método usado por *Bartlett (1967)*, las velocidades de oxidación para cilindros de platino infinitos en flujo convectivo forzado, bajo las condiciones de pérdidas de platino estudiadas por *Handforth y*



*Tilley*. Los resultados de dichos cálculos mostraron que la velocidad de oxidación está controlada por la velocidad de transporte del dióxido de platino en el rango de temperaturas de 500-1400<sup>0</sup>C y para las condiciones típicas de oxidación de amoníaco a presión atmosférica. Las velocidades de pérdidas de platino calculadas por *Nowak* difieren de las velocidades observadas por *Handforth* y *Tilley* en sólo un pequeño factor constante de aproximadamente cuatro, que es justificado por *Nowak* en términos de las desviaciones de las telas rugosas respecto a la geometría de un cilindro aislado infinito y también al hecho de que las correlaciones empleadas son válidas exclusivamente en condiciones de baja velocidad de transporte.

*Vyatkin y cols. (1979)* proponen un modelo para la oxidación catalítica de amoníaco basado en uno cinético que tiene en cuenta el efecto del oxígeno, y considerando que la reacción tiene lugar en la región de difusión externa. Presentan una ecuación en la que las pérdidas de platino son una función de la composición de la mezcla de reacción, la temperatura de la tela y la velocidad lineal de flujo del gas.

*Zabrzeski y Zmyslony (1987)* encaminaron sus investigaciones al establecimiento de la relación entre la velocidad de consumo del catalizador de Pt-Rh(10) en el proceso de oxidación de amoníaco y los parámetros tecnológicos



y el tiempo de operación. Describieron esta relación por un modelo de regresión, usando los polinomios de Chebyshev, con objeto de obtener coeficientes independientes para el modelo.

Observaron que las pérdidas de platino y rodio (integrales y aisladas) eran superiores en los primeros periodos de la vida del catalizador, y asociaron este fenómeno con la reorganización superficial asociada a la activación catalítica en esa fase.

3.2.3.2. Investigación de los cambios morfológicos y químicos de las telas catalíticas durante la reacción.

*Garton y Turkevitch (1954)* investigaron con cierto detalle la superficie de un catalizador de platino en un intento de relacionar sus características con la actividad catalítica. Aunque realizaron un cierto número de experiencias para detectar la corrosión térmica y catalítica del platino en la oxidación del amoníaco, la comparación de la actividad se centró en las reacciones de hidrogenación del etileno y descomposición del agua oxigenada.

En un trabajo ya clásico, *Connor (1967)* abordó el problema de la relación entre las pérdidas de platino de las telas durante la operación en el reactor y los cambios morfológicos que sufre la superficie catalítica. Observó la



aparición de rugosidades y crecimientos superficiales semejantes a coliflores, que aumentan el diámetro efectivo del hilo en casi el doble. Estos crecimientos son los que posibilitan el aumento de actividad, inicialmente baja, de los hilos nuevos, y fue ya denominado "proceso de erosión - activación" por *Nowak (1966)*, quien también dio cuenta del incremento de diámetro del hilo. Ambos investigadores apuntaron que el transporte metálico a la superficie se lleva a cabo a expensas del interior del hilo, reduciendo considerablemente la fuerza mecánica de éste.

*Connor (1967)* también observó por primera vez el aumento relativamente rápido del tamaño de grano asociado a los hilos de aleación gastados. El ciclo de vida completo del catalizador incluye el proceso de erosión - activación inicial hasta alcanzar el máximo de actividad, y la gradual desactivación posterior, habiéndose denominado "ataque catalítico de la superficie" por *McCabe y cols. (1974)*.

En cuanto a las posibles causas esgrimidas para el proceso de erosión-activación (reestructuración de la superficie), *Nowak (1966)* y *Connor (1967)* se remiten a los experimentos de *Garton y Turkevitch (1954)*, concluyendo con ellos que el rearrreglo de los átomos superficiales de platino durante la oxidación del amoníaco se debe probablemente a las temperaturas locales muy altas originadas por el calor



liberado en la reacción catalítica, quizá próximas al punto de fusión del metal en las capas atómicas superficiales. Bajo estas condiciones, el recubrimiento superficial por átomos de oxígeno hace factible la formación de óxidos volátiles de platino y rodio, responsables en grado mayoritario de las pérdidas observadas. En menor grado se suman las pérdidas mecánicas de los crecimientos superficiales expuestos a la corriente gaseosa en las drásticas condiciones de operación, que incluyen las vibraciones normalmente presentes en las plantas industriales.

*Philpott (1971)* aportó como detalle de interés la distinción morfológica y química entre telas usadas activas e inactivas, caracterizándose estas últimas por no mantener su eficiencia de conversión inicial y alcanzar rendimientos antieconómicos tras un corto periodo después de la ignición.

*Baker y cols. (1974)* opinan que el ataque catalítico ocurre preferencialmente en los límites de grano, con la formación eventual de promontorios cuyo crecimiento origina "placas" o "mesetas" cristalinas, de las que se pierde el platino por volatilización oxidativa. La observación continua de los crecimientos de placas por microscopía de atmósfera controlada les sugiere que la etapa final implica el transporte de platino desde el seno del catalizador más bien que el transporte de vapor de sus óxidos volátiles.



*Harbord (1974)* examinó por microscopía y difracción de rayos X los paquetes catalíticos de Pt-Rh(10) pertenecientes a un elevado número de plantas de presión atmosférica, media y alta. En las plantas a presión atmosférica la formación de excrecencias se acompañó por pérdida preferencial de platino, como  $\text{PtO}_2$  volátil, con el consiguiente ligero enriquecimiento en rodio sobre el 10% original. En las plantas de 4 y 8 atmósferas, tuvo lugar la oxidación de rodio a  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  estable, debido a la superior presión parcial de oxígeno. Esto condujo a un recubrimiento superficial de los hilos por dicho óxido, y al agotamiento en rodio metálico de los mismos, obteniéndose composiciones hasta del 6%. La contaminación más frecuente, extensiva a todos los tipos de planta, se debió a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Los recubrimientos citados, que por su origen son inevitables en plantas de media y alta presión, no pueden eliminarse con los procedimientos usuales de limpieza consistentes en un tratamiento con mezcla de fusión o un baño ácido con clorhídrico. (Estos métodos, sin embargo, resultan efectivos para la eliminación del óxido de hierro). No obstante, el proceso de oxidación del rodio a  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  puede revertirse calentando las telas en hidrógeno, con lo que el óxido se reduce a metal, o en nitrógeno, con lo que se disocia en metal y oxígeno.

*Schmidt y Luss (1971)* analizaron muestras que habían sido



sometidas a las condiciones de trabajo típicas en plantas de alta presión, detectando en los hilos rugosidades y formación de caras, 'faceting', estas últimas con un rango de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , compuestas de planos cristalinos lisos, orientados aleatoriamente. Muchas regiones presentaron la característica simetría séxtuple de los planos (111), presumiblemente los de menor energía libre superficial. La estructura cristalina de la aleación se considera cúbica centrada en las caras, correspondiente a la de ambos metales constituyentes, siendo improbable que exista entre 900 y 1200<sup>0</sup>C otra estructura diferente. Es posible que el 'faceting' provenga de la eliminación preferencial de óxidos volátiles en torno a defectos como límites de grano. Dicha eliminación puede estar causada por una mayor velocidad de reacción en el defecto, con el consiguiente calentamiento local. Este fenómeno se propagaría por ignición de la reacción en las grietas formadas.

Estos investigadores hacen hincapié en dos cuestiones interesantes que asumieron posteriormente *Contour y cols.* (1977): La necesidad de determinar la composición superficial de una aleación nueva de platino-rodio y la posibilidad de determinar cualitativamente la composición de la superficie catalítica real utilizando técnicas adecuadas que permiten eliminar selectivamente grosores conocidos de material de la superficie.



*Contour y cols. (1977)* investigaron las telas catalíticas de platino-rodio nuevas y usadas utilizadas en quemadores industriales de media presión para la oxidación del amoníaco. Observaron una segregación de rodio hacia la superficie en las telas nuevas, que cubría unos 100 Å de profundidad, y supusieron que esta pérdida superficial de platino tiene lugar durante el recocido que sufren los hilos antes y después de tejer las telas. Respecto a las telas usadas, los análisis realizados les llevaron a establecer la siguiente estructura para los hilos catalíticos en unidades de media presión: En la superficie de las telas se deposita una fina capa de óxido de rodio de unos 20 Å de grosor, acompañada por una capa enriquecida en rodio de aproximadamente 1 µm, bajo la cual la composición es similar a la del catalizador original.

*Busby y Trimm (1977)* analizaron la influencia de la contaminación de la superficie catalítica por óxidos metálicos, utilizando como característica de la reacción la temperatura de encendido/apagado de las telas. Usaron este parámetro ya que algunos aditivos pueden volatilizarse a altas temperaturas. Comparando las actividades de las telas dopadas y de los aditivos aislados, se demostró que el grueso de la reacción ocurría sobre los metales nobles, incluso con un efecto marcado del dopante. Dicho efecto podría resultar del control del suministro de oxígeno adsorbido sobre la superficie metálica por parte del aditivo óxido. Las



correlaciones efectuadas por estos investigadores refuerzan la hipótesis anterior.

En 1979 investigaron a fondo un aspecto no tan exhaustivamente estudiado como la desactivación superficial, la activación de las telas. Sus resultados se resumen en un conjunto de procesos que tienen lugar durante la activación inicial y que afectan a la actividad final de las telas: cambios morfológicos; presencia de impurezas superficiales; adsorción de oxígeno sobre la tela, y desactivación de las telas inicialmente activadas en presencia de agua líquida o gaseosa.

Como conclusión, *Busby y Trimm (1979)* afirman que el lavado de las telas con tricloroacetileno, acetona y agua, disminuye la temperatura de encendido y aumenta la actividad, induciendo cambios geométricos en la superficie, que en el caso de la activación corriente con llama de hidrógeno se traducen en una extensa reorganización superficial centrada en torno a los límites de grano. Estos investigadores creen que si la tela se activa inicialmente, entonces irá, con el tiempo, a la activación final. Si no se activa inicialmente, no desarrollará activación final con el uso a largo plazo.

*Sperner y Hohmann (1976)* coinciden con *Connor (1967)* en afirmar que la adsorción de oxígeno en forma atómica o



molecular sobre la superficie metálica debe considerarse como la primera etapa tanto en la iniciación de los procesos catalíticos como en los procesos de reestructuración sobre la superficie de la tela. Examinaron un paquete de tres telas proveniente de una planta a presión atmosférica que trabajó doce meses en condiciones normales con buena eficiencia de conversión, y apreciaron una dependencia clara entre la condición superficial y la posición de la tela en el paquete.

*Pszonicka y Dymkowski (1978)* llegaron a conclusiones bien diferentes de las de *Contour (1977)*, a partir del análisis de muestras catalíticas de Pt-Rh(5 y 10), provenientes igualmente de plantas de media presión. Como consecuencia, proponen el siguiente modelo en tres capas para la estructura de los hilos gastados de aleación de Pt-Rh(10):

a) Una capa externa (polvo) compuesta de cristalitas enriquecidos en rodio, parcialmente desintegrados y débilmente enlazados a la capa más profunda.

b) Una cubierta de óxido de rodio en forma de envoltura cilíndrica con un grosor de pared de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ ; es decir, varios miles de veces más gruesa que la encontrada por *Contour y cols. (1977)*. Esta capa de óxido es compacta, y lo bastante fuerte como para ser aislada por disolución química del núcleo del hilo. El grosor de esta capa depende del tiempo



de trabajo y la composición del catalizador, así como de la temperatura del proceso.

c) El núcleo del hilo, de unas 40  $\mu\text{m}$  de diámetro, que presenta un agotamiento en rodio en torno al 0.4%, *Pszonicka (1982)*.

Según *Pszonicka (1979)*, las diferencias entre sus resultados y los obtenidos por *Contour y cols. (1977)*, pueden explicarse en términos de las diferentes condiciones tecnológicas o bien suponiendo que las observaciones de *Contour* se refieren sólo a la capa más externa de cristalitos bajo la cual se forma la gruesa capa de óxido sólido.

En cambio, si el estudio se realiza sobre muestras de catalizador de Pt-Rh(5), *Pszonicka (1980)*, tras 3000-4500 horas de trabajo el hilo catalítico muestra una estructura en doble capa compuesta de:

a) La capa más externa, enriquecida en rodio, de cristalitos débilmente enlazados con muchos poros y fisuras.

b) El núcleo cristalizado de granos grandes y profundas fisuras entre los granos llenas con  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . La composición del núcleo corresponde a la de la tela original, con distribución homogénea de platino y rodio. El diámetro del núcleo es de 60  $\mu\text{m}$ , y la profundidad de las fisuras llenas con óxido de rodio



es de 1-4  $\mu\text{m}$ . Es decir, la envoltura compacta de óxido de rodio no se forma sobre catalizadores con un contenido en rodio del 5%, incluso a temperaturas de 870<sup>o</sup>C.

Esta escuela propone, pues, dos razones fundamentales para la desactivación de los catalizadores de Pt-Rh(5 y 10) en plantas de media presión; razones a tener en cuenta cuando se optimizan las condiciones del proceso tecnológico:

-Reestructuración de los hilos de la tela con la formación de una nueva fase, compuesta por  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . La capa de este óxido aísla gradualmente el núcleo metálico de los gases de reacción, produciéndose el descenso de actividad tras la destrucción de los cristalitas. La creación de la envoltura de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  en los hilos catalíticos de Pt-Rh(10) se debe, tanto a la sublimación superficial del  $\text{PtO}_2$ , como a la segregación de rodio desde el núcleo a la superficie, *Pszonicka (1982)*. La importancia de la recristalización del hilo al final del periodo de trabajo puede ilustrarse por la disminución de la resistencia a la tracción del mismo y el aumento significativo del tamaño de grano.

-Acumulación de impurezas sobre la superficie del catalizador, que conduce a su envenenamiento, *Pszonicka (1981)*.

*Rubel y cols. (1985)* investigaron la influencia del



oxígeno puro sobre las aleaciones de Pt-Rh(5 y 10), para un proceso a media presión (890<sup>0</sup>C) y concluyeron que la posibilidad de la formación del óxido de platino superficial bajo las condiciones experimentales utilizadas, es controvertida, ya que los resultados de varios estudios, *Brewer (1953); Berry (1978) y Vayenas y Michaels (1982)* pronostican la descomposición térmica de los compuestos de Pt-O por debajo de 617<sup>0</sup>C.

En cambio, la investigación de la estabilidad del Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el sistema oxígeno-aleaciones de platino-rodio, *Schmahl y Minzl (1964)*, permite afirmar que dicho óxido es estable a 890<sup>0</sup>C, no existiendo en cambio el RhO<sub>2</sub> superficial a esta temperatura, ya que se descompone por debajo de 650<sup>0</sup>C.

De acuerdo con la información precedente, los dióxidos sólidos de platino y rodio sufren descomposición térmica bajo las condiciones experimentales tratadas. Sin embargo, los resultados de numerosos estudios revelan la formación de PtO<sub>2</sub> volátil sobre 900<sup>0</sup>C, y RhO<sub>2</sub> sobre 1200<sup>0</sup>C, *Alcock y Hooper (1960); Krier y Jaffee (1963), Chaston (1965), "Reactions of oxygen with the platinum metals. II. Oxidation of ruthenium, rhodium, iridium and osmium"; y Jehn (1981)*. Estos procesos tienen lugar cuando los óxidos formados durante la reacción superficial se desorben inmediatamente y condensan sobre las paredes del reactor. *Rubel y cols. (1985)* detectaron RhO<sub>2</sub>



volátil incluso a 890°C.

El mecanismo de la formación de estos óxidos volátiles no está suficientemente claro. Sin embargo, parece que la etapa esencial de la reacción es la quimisorción disociativa de oxígeno, que conduce a la formación del compuesto intermedio superficial  $(PtO)_s$  o  $(PtO_2)_s$  que se desorbe inmediatamente de la superficie o se descompone térmicamente. Es bastante dudoso que la formación del óxido se deba a la sublimación de átomos metálicos y su oxidación en fase gas.

*Rubel y cols. (1985)* proponen por tanto la siguiente descripción de los procesos que ocurren sobre el catalizador durante la primera etapa de la interacción con la atmósfera oxidante:

1. Quimisorción disociativa de oxígeno sobre la superficie de la aleación, conduciendo a la oxidación simultánea del platino a  $PtO_2$  volátil y del rodio a  $Rh_2O_3$  superficial, no volátil, y  $RhO_2$  volátil.
2. Difusión del rodio a la superficie de la aleación a lo largo de los límites de grano, proceso estimulado continuamente por la oxidación del rodio a  $Rh_2O_3$  en la región subsuperficial.

*Rubel y Pszonicka (1986)*, estudiaron el efecto de la interacción del oxígeno molecular con telas de aleación de



Pt(92.5) - Pd(4) - Rh(3.5) y Pt(81) - Pd(15) - Rh(3.5) - Ru(0.5), bajo las mismas condiciones experimentales que en 1985. Comparando las diferentes disminuciones de velocidad en la formación de óxidos volátiles ( $\text{PtO}_2$ ,  $\text{RhO}_2$  y  $\text{PdO}$ ) con el aumento en la concentración de rodio (aleación de Pt-Rh) o de paladio (aleación de Pt-Pd-Rh), concluyeron que este último influye sobre la disminución en la velocidad de formación de óxidos volátiles. Advirtieron que la formación de  $\text{PdO}$  volátil tenía lugar a una velocidad muy inferior a la de los otros dos óxidos, y concluyeron que a  $890^\circ\text{C}$  el óxido de paladio se forma, no por reacción superficial como los de rodio y platino, sino debido a la sublimación del paladio y subsiguiente oxidación en fase gas. Estas consideraciones sugieren la formación de una capa superficial de paladio casi pasiva hacia el oxígeno. Esta capa puede inhibir probablemente la formación de dióxidos volátiles de platino y rodio, y ser una razón para la disminución de las pérdidas de masa de los catalizadores de Pt-Pd-Rh en la oxidación del amoníaco.

*McCabe y cols. (1974)* fueron los primeros en tratar los mecanismos de ataque y pérdida separadamente. Investigaron el ataque de hilos de platino puro en mezclas de amoníaco-aire, en función de la temperatura del hilo, tiempo y composición del gas. Señalaron que las pérdidas aparecen sólo cuando la presión parcial del dióxido de platino en la superficie es lo bastante alta para que sus moléculas se difundan a través de



la capa límite hacia la corriente gaseosa. En otros casos sólo tiene lugar prácticamente el proceso de ataque.

Estos investigadores dedujeron de sus experimentos que ocurren tres modos distintos de ataque, dependiendo de la temperatura y la composición. Estos producen caras planas, superficies curvadas, u hoyos. Las condiciones bajo las que se producen son lo suficientemente distintas como para construir un diagrama de fases para el ataque catalítico. Las características más notables de este ataque son las bajas temperaturas y cortos tiempos requeridos para que tenga lugar y la fuerte dependencia de la composición de la mezcla. La fuerza conductora debe ser una variación en el potencial químico entre regiones superficiales separadas aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ . Hay tres potenciales obvios: variaciones de temperatura, energías libres superficiales y variaciones de concentración inducidas por las reacciones superficiales.

*McCabe y Smith (1982,1983)* aplicaron por primera vez la técnica de microscopía iónica de campo (FIM) al estudio de un sistema de aleación de Pt-Rh(13) usado como catalizador industrial, y demostraron que la proporción de átomos de platino en las capas más exteriores de la película de óxido de rodio sobre la aleación estudiada depende sensiblemente de la historia térmica de la muestra. Ya que el metal puro existente bajo la capa de óxido de rodio no muestra agotamiento en este



último metal, opinan que el proceso de construcción de dicha capa se basa en la pérdida del platino por volatilización en forma de dióxido. Del mismo modo piensan que algunos de los efectos de los diversos pretratamientos superficiales a que los proveedores someten las telas catalíticas con objeto de elevar su actividad inicial, pueden entenderse en términos de su efectividad para aumentar la relación Pt/Rh en la superficie de la capa de óxido. La principal función del rodio podría ser considerada entonces en términos de su efecto estabilizante global sobre la estructura de la película de óxido.

Los trabajos anteriores llevaron en 1984 a estos mismos investigadores a desarrollar un modelo para explicar las características microestructurales de la reconstrucción superficial de los catalizadores de Pt-Rh(10) y su dependencia de condiciones tales como la composición y la temperatura del gas. Merece la pena revisarlo con cierto detalle, ya que será muy útil a efectos comparativos con la teoría propuesta en esta memoria.

El mecanismo se ilustra en la **figura 3.3.**, en la que si se considera el límite entre dos granos, en él se desarrollará una fisura por calentamiento, debida simplemente a los efectos de tensión superficial. El gas de alimentación contiene exceso de oxígeno y la reacción catalítica es muy eficiente, así que



la mayor parte del amoníaco se oxidará en el contacto inicial con la superficie exterior de la tela. El gas que alcanza el fondo de la estría del límite de grano será por tanto más fuertemente oxidante que el gas en la superficie. El óxido de platino se formará aquí preferentemente, y se difundirá hacia fuera, donde encuentra una atmósfera más reductora, y de este modo el platino se depositará sobre la superficie exterior. Así las fisuras se harán más profundas, y se desarrollará la superficie, dando como resultado crecimientos semejantes a jaulas huecas sobre las telas reconstruidas, estando determinado el proceso por gradientes en el potencial de oxígeno. Las intersecciones entre las placas térmicas sobre las superficies de grano y las hendiduras en los límites de éste forman centros particularmente potentes para la nucleación y el desarrollo de crecimientos superficiales, ya que éstos son los puntos más profundamente rebajados sobre las superficies de la tela.

Para comprender porqué ocurre la reconstrucción solamente en un rango limitado de temperaturas y mezclas de gas, *McCabe y Smith (1984 y 1986)* analizaron las diferentes etapas del mecanismo anterior, estableciendo la extensión de cada una en función de las condiciones de reacción.

Posteriormente, en 1987 y 1988, plantearon la necesidad de caracterizar químicamente la superficie de los



catalizadores de Pt-Rh(10), así como de explicar la necesidad del pretratamiento de activación que debe sufrir el catalizador antes de ser insertado en una planta comercial.

Según estos investigadores, existe una distinción clara entre la oxidación únicamente en presencia de aire y en presencia de aire y amoníaco. La primera produce la formación de películas gaseosas y estables de óxido, enriquecidas en rodio, mientras que la segunda origina una superficie metálica desordenada, virtualmente libre de óxido. Cualquier óxido presente sobre la superficie del catalizador se forma por enfriamiento en el reactor después de la reacción, o en el almacenamiento; esto lo ilustran con la diferencia en las muestras que se apagan en idénticas condiciones, pero unas enfriadas en argón y otras en aire. Deducen de ello que la formación del óxido en las telas comerciales de oxidación de amoníaco ocurre como resultado de un proceso de desactivación gradual, no como parte de la reacción catalítica. Dicha reacción se distinguiría también del transporte de vapor en el proceso de reconstrucción superficial, y de la pérdida de material por volatilización, en forma de  $\text{PtO}_2$ .

Se requieren normalmente pretratamientos superficiales para activar una tela antes de usarla en una planta comercial. El flameado con una antorcha de hidrógeno es un método normal de conseguirlo, habiéndose demostrado que causa la



recristalización de la tela, McCabe y cols. (1986). Con la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se reveló que también limpia la superficie, dejando una capa de óxido muy delgada, probablemente como resultado del enfriamiento de la tela en aire después de eliminar la llama. Aunque esto no parece inhibir el encendido, las capas de óxido más gruesas, tales como las formadas con la recristalización incluso en atmósfera de argón, son perjudiciales. Posiblemente, la recristalización en atmósfera reductora podría eliminar cualquier oxígeno ya presente en la superficie. El uso de agua regia también limpia la superficie de la tela, y produce centros cristalinos apropiados para la adsorción de gas, requeridos para iniciar la reacción.

Schroeder y cols. (1983) describieron el efecto de modificar la superficie de un catalizador de Pt-Rh(10) sobre sus propiedades y sobre el proceso de ataque. Concluyeron que los metales (Al, Mg, Zr, Pd) en forma de óxidos superficiales disminuían la actividad catalítica, en primer lugar, por apantallamiento de la superficie. Es necesario, por tanto, proteger ésta de impurezas orgánicas tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , especialmente durante las 20 horas de activación. El paladio evaporado no disminuye la actividad catalítica, sino que sólo cambia su selectividad, encontrándose en forma metálica sobre la superficie del catalizador. Estos autores establecen que cualesquiera impurezas sobre la superficie del



catalizador de platino-rodio consiguen aumentar la velocidad del ataque catalítico, y por tanto las pérdidas, en el proceso de oxidación del amoníaco en exceso de oxígeno. Un recubrimiento demasiado compacto de la superficie del catalizador con impurezas puede conducir, obviamente, a una disminución en las pérdidas, pero entonces se reduciría la superficie activa.

*Pielaszek (1984)* observó, estudiando muestras expuestas a condiciones industriales de media presión, que el ataque catalítico tiene lugar a lo largo de planos definidos cristalográficamente, considerando que los planos expuestos son los más estables, coincidiendo en su mayoría con los de bajo índice. Considera que los centros de ataque preferencial son sitios de concentración de tensión alta, límites de grano, segregación de impurezas y otras clases de defectos.

*Anderson (1988)*, "*Surface areas of ammonia oxidation gauzes*", utilizando la técnica de la voltametría cíclica, dedujo que el área superficial de una tela de Pt-Rh(10) es directamente proporcional a la velocidad de reacción sobre su superficie, especialmente en plantas de alta presión, y que el cambio en dicha área con el tiempo podría ajustarse a una dependencia de potencia o a una dependencia logarítmica del tiempo. También observó que el recubrimiento superficial de óxido de rodio puede determinarse y posiblemente usarse para



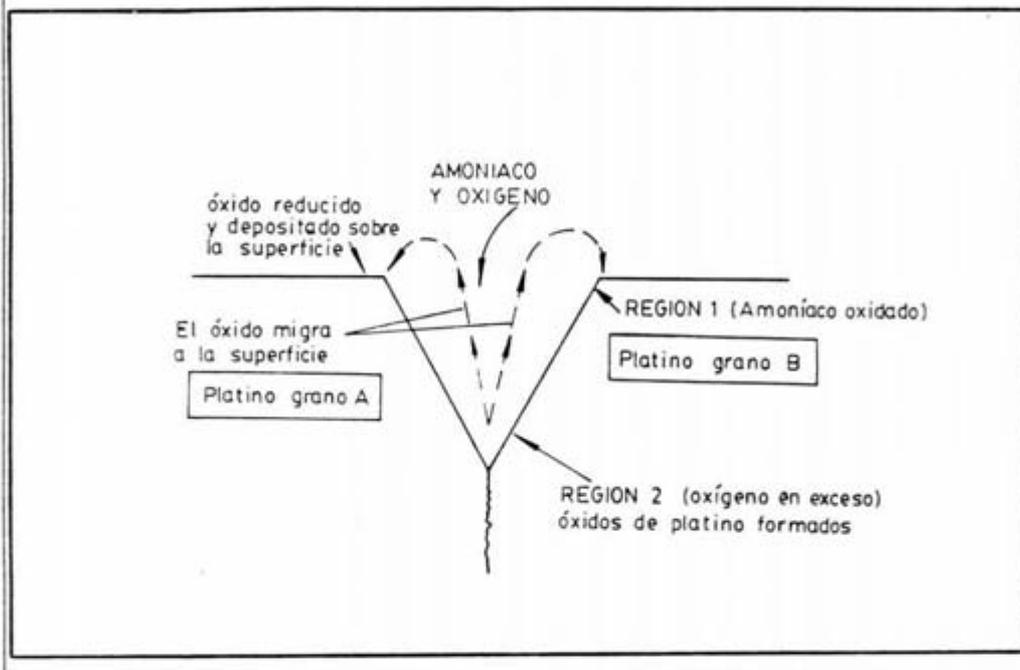
estimar el grado de desactivación de la tela.

*Rosenstiel y cols. (1989)* analizaron la evolución morfológica y los cambios de concentración de los contaminantes superficiales en diversas telas seleccionadas de un paquete catalítico perteneciente a una planta de alta presión, para dos tipos de condiciones tecnológicas de operación. De su estudio concluyeron que todas las telas usadas presentaban un fuerte enriquecimiento superficial en rodio, en forma de cristalitas de  $Rh_2O_3$ . El mayor grado de oxidación se encontró en las telas correspondientes a la mitad del paquete. Los contaminantes superficiales predominantes fueron *Fe, Ca, Mn, Na, Al, Mg, Si, Cl, C y N*. Como era de esperar, la severidad del ataque catalítico y la cantidad de impurezas disminuyó de la cabeza a la cola del quemador.



Figura 3.3.

Mecanismo de reconstrucción superficial para el catalizador de Pt-Rh(10), McCabe y Smith (1984).



### 3.2.3.3. Conclusiones.

El desgaste del catalizador de platino-rodio depende de dos mecanismos. El óxido de platino,  $PtO_2$ , sublima desde la superficie del catalizador, *Nowak (1966 y 1969)* y *Bartlett (1967)*; y se difunde hacia la corriente gaseosa, escapándose de la esfera de reacción. Cierta cantidad de  $PtO_2$  volátil choca contra la superficie del catalizador y sufre disociación, y los átomos libres de platino se acumulan de nuevo sobre la superficie. Como resultado, el material del catalizador se transporta de centros no activos a centros activos a través de la fase gaseosa, *McCabe y cols. (1974)* y *Flytzani-Stephanopoulos y Schmidt (1979)*. Este proceso de transporte de metal está acompañado por difusión superficial y difusión en el seno de dicho metal, *Flytzani-Stephanopoulos y cols. (1977)* y *Flytzani-Stephanopoulos y Schmidt (1979)*. La constante recristalización de la superficie conduce a la formación de una capa de cristales sueltos sobre un núcleo metálico sólido, *Pszonicka y Dymkowski (1978)* y *Pszonicka (1980)*. Dicha capa está compuesta principalmente de cristales de platino-rodio, *Contour y cols. (1977)*, y óxido de rodio amorfo,  $Rh_2O_3$ , *Pszonicka y Dymkowski (1978)* y *Pszonicka (1979 y 1980)*. Esta capa suelta y mecánicamente débil se desmenuza durante la operación en el reactor y una pequeña proporción de ella se desprende de la superficie (mecanismo estocástico del proceso de desgaste del catalizador). Una mejor comprensión de



la génesis y composición de esta capa se ha conseguido usando técnicas analíticas, pero no hay un acuerdo general en la interpretación de los resultados.

Podemos añadir a la descripción anterior un proceso de segregación superficial de rodio que ocurre como resultado de su alta afinidad química por el oxígeno. Según *Contour y cols. (1977)* la superficie de la aleación se enriquece en rodio durante la fabricación de las telas catalíticas, oxidándose a óxido de rodio durante el proceso. El balance de estado estacionario entre la aleación de platino-rodio y el óxido de rodio depende de la concentración de este último metal en la aleación, la temperatura del catalizador y la presión parcial de oxígeno sobre el mismo, *Schmahl y Minzl (1964)*. Una temperatura demasiado baja o una presión parcial de oxígeno demasiado alta dependiendo del tipo de proceso de oxidación de amoníaco y la posición de la tela en el paquete catalítico, pueden conducir a un bloqueo total de la superficie del catalizador por el óxido de rodio, *Sperner y Hohmann (1976)* y por tanto a un rápido decrecimiento en la actividad catalítica.

Este fenómeno ha sido estudiado cuidadosamente, *Philpott (1971)* y *Schmidt y Luss (1971)*. El bloqueo de la superficie por el óxido de rodio puede evitarse cambiando las condiciones de trabajo del catalizador, por ejemplo, mediante el



transporte de la tela no activa a la primera localización en el paquete, *Contour y cols. (1977)*. El óxido de rodio acumulado tiene una estructura esponjosa y es mecánicamente más débil que los cristalitas metálicos, siendo principalmente este compuesto el que sufre el proceso de desmenuzamiento mecánico. Su forma esponjosa es un lugar perfecto para la sedimentación de contaminación, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de calcio u óxido de aluminio, *Philpott (1971)*; *Sperner y Hohmann (1976)* y *Pszonicka (1981)*.

La investigación bibliográfica realizada puede por tanto sintetizarse en los siguientes puntos clave:

1. La volatilización del platino por oxidación contribuye significativamente a las pérdidas de masa catalítica, estando controlada la velocidad de oxidación por la velocidad de transporte del dióxido de platino y por las condiciones tecnológicas de operación (temperatura, concentración de amoníaco y carga del catalizador). En menor grado contribuye la formación de  $\text{RhO}_2$  volátil.

2. El paquete catalítico debe someterse a un tratamiento de preactivación, con objeto de alcanzar una conversión inicial mínima. Este tratamiento incluye:

-Desengrasado de las telas con un disolvente orgánico, que disminuye la temperatura de encendido, aumentando por tanto la

actividad, y elimina cualesquiera contaminantes del trazado del hilo.

-Consecución de una superficie químicamente receptiva, mediante un flameado con llama de hidrógeno, por ejemplo. Así se inducen cambios geométricos en la superficie, traducidos en una extensa reorganización superficial centrada en torno a los límites de grano.

3. Así pues, la reestructuración superficial que sufren las telas nuevas durante las primeras veinte horas de operación es responsable de la activación inicial del catalizador, ya que el aumento del área superficial de una tela es directamente proporcional a la velocidad de reacción sobre su superficie.

4. Con el transcurso del tiempo, se forma una nueva fase, compuesta por  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , que recubre al núcleo del hilo, y que tiene un origen doble: la pérdida de platino por volatilización oxidativa y la segregación superficial de rodio. Esta recristalización conduce a la desactivación del catalizador, ayudada por la disminución de la resistencia a la tracción del hilo y el aumento significativo del tamaño de grano.

5. El rodio se pierde fundamentalmente por arrastre mecánico de las partículas de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  en el seno de la corriente gaseosa.



6. La acumulación de impurezas sobre la superficie del catalizador aumenta las pérdidas, conduciendo a la desactivación gradual de mismo, existiendo una relación clara entre el grado de acumulación y el grosor y la naturaleza de la capa de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .



### 3.3. Recuperación de metales preciosos.

Las pérdidas de catalizador no pueden catalogarse fácilmente sobre la base de un cierto tipo de planta, ya que deben considerarse demasiadas variables, como son el número de telas, temperatura del reactor, carga que soporta, presión, etc., pero se acepta generalmente que las pérdidas en plantas de alta presión son mayores que en las de presiones inferiores.

A título orientativo, sin embargo, puede establecerse el siguiente rango, *Duffield (1986)*:

Tabla 3.1.		
Pérdidas de platino en función de la presión y la temperatura		
Presión	Temp. cat.	Pérdidas Pt, g/Tm HNO <sub>3</sub>
Alta	910	0.350
Alta	920	0.357 (plantas antiguas)
Media	810	0.130
Alta	940	0.377
Alta	---	0.280 (plantas nuevas)
Media	---	0.350



Puede estimarse que el reparto por plantas de las pérdidas de platino sería de 1-3 kg Pt/año para las plantas que operen entre 1-2 ata, de 5-10 kg Pt/año para las comprendidas en el rango de 2-5 ata, y de 8-24 kg Pt/año para las que superen las 5 ata.

La **figura 3.4.** muestra las pérdidas de platino registradas para un cierto número de plantas diferentes localizadas en diversas partes del mundo, *Heywood (1973)*. La banda superior representa generalmente las pérdidas de las plantas más antiguas, particularmente de las que operan entre 7 y 10 atmósferas. El coste intrínseco de estas cantidades de platino representa una parte muy pequeña del coste de 1 Tm de ácido nítrico. Sin embargo, en términos del tonelaje total producido al año, el coste es considerable, habiéndose estimado que es el segundo más caro de una campaña, sobrepasado únicamente por el coste de la alimentación de amoníaco, *Holzmann (1969); Heywood (1973) y Hatfield y cols. (1983)*.

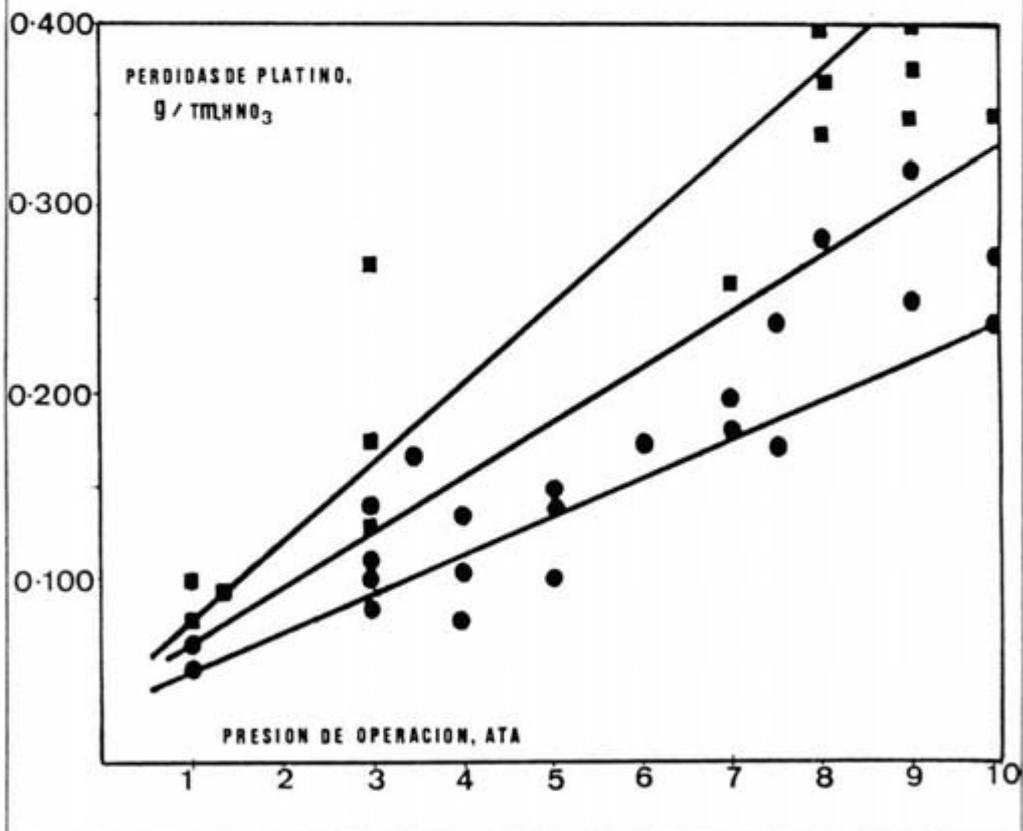
Puede decirse que el problema de intentar recuperar los metales preciosos perdidos durante la oxidación del amoníaco es casi tan antiguo como el propio proceso, y no sólo permanece en plena vigencia, sino que gradualmente adquiere un mayor significado.



Se han probado muchos métodos para recuperar al menos una parte de estos metales. Los procedimientos más usuales pueden clasificarse en dos grandes grupos, según que el sistema de recuperación se base en un procedimiento de tipo mecánico o químico, Heywood (1973); Busby (1978) y "Recovering platinum in nitric acid plants" (1983).

Figura 3.4.

Pérdidas de platino registradas en diversas plantas de ácido nítrico. (■ = construidas antes de 1965; ● = construidas después de 1965), Heywood (1973).



3.3.1. Métodos de tipo mecánico.

Sistemas de filtros.

Con la consideración de que gran parte de las pérdidas están constituidas en principio por materia particulada, muchos de los sistemas más antiguos de recuperación se basan en algún tipo de filtro mecánico.

Los más utilizados consisten en un armazón de lana de vidrio colocado dentro de un cilindro de acero inoxidable, a través del cual fluye la corriente del gas de proceso a una temperatura de aproximadamente 450°C. El conjunto se sitúa inmediatamente detrás del tren de intercambiadores. Como ejemplo citaremos el filtro de platino Brink fabricado por **Monsanto Enviro-Chem Systems**, "*Recovering platinum in nitric acid plants*" (1983). Este filtro presenta una caída de presión cuando está recién instalado en torno a 0.034 atm. Conforme el polvo de platino se recoge por el lecho de fibras, la caída de presión a través del elemento aumenta gradualmente. Cuando alcanza 0.2-0.27 atm, el filtro debe reemplazarse para recuperar el platino. La vida promedio de un filtro Brink depende obviamente de las condiciones de operación de la planta, pero normalmente varía de 4-9 meses. Estos filtros están diseñados para reducir las pérdidas de platino hasta en un 60%.



Las desventajas más relevantes de este sistema son:

-El filtro no sólo retiene platino en forma de partículas metálicas discretas, sino cualesquiera otras partículas sólidas presentes en la corriente gaseosa.

-Por tanto, adolecen a menudo de una caída de presión inaceptable, antes de que se haya completado la campaña de fabricación de ácido. Este problema se intenta soslayar ocasionalmente usando un filtro más grueso, pero así se reduce la eficiencia de recuperación.

-Su localización a cierta distancia del quemador origina pérdidas intermedias de metales preciosos. Así, algo del platino que se volatiliza condensa en el sistema de recuperación de calor entre el quemador y el filtro, especialmente en los tubos de los intercambiadores. La eficiencia de recuperación de platino se reduce, consiguientemente. Pero si es necesario reemplazar los tubos de dichos intercambiadores, es posible que el valor del platino recuperado compense el coste del reemplazamiento.

Por todo lo dicho, puede considerarse que una eficiencia de recuperación del 10 al 20% es representativa de los sistemas de filtración, *Heywood (1973)*; aunque *Tikhonenko y cols. (1980)*, con más optimismo, elevan esta cifra hasta el 50%.

El uso de filtros de lana de vidrio en plantas de presión



atmosférica no es normal, debido a la extrema sensibilidad de estas plantas a la caída de presión, y a la pequeña proporción de pérdidas que experimentan. No obstante, puede ser una opción válida, especialmente en plantas de alta presión.

Lecho relleno con anillos Raschig.

Se colocan por debajo del lecho catalítico, y no tienen una eficiencia de recuperación particularmente alta. Muy pocos lechos de anillos Raschig recuperan suficiente platino para justificar su instalación, especialmente porque el coste de extracción y refino es relativamente mayor que para otros sistemas.

Lecho relleno con virutas de mármol.

Las virutas de mármol de 3 a 5 mm de diámetro colocadas inmediatamente por debajo del lecho catalítico pueden dar altas cifras de recuperación, *Holzmann (1970)*. *Osterreichische Stickstoffwerke AG (OSW)*, ahora "*Chemie Linz*" (Austria), por ejemplo, desarrolló un proceso especialmente indicado para el uso en plantas de presión atmosférica que utilizaba dichas virutas instaladas en una cestilla bajo el catalizador. A temperaturas sobre 600°C, las virutas se descomponen hasta óxido de calcio, que adsorbe el platino. Este puede recuperarse disolviendo las virutas en ácido nítrico. Una



desventaja de este proceso es que cualquier vestigio de humedad existente en la planta, reacciona durante las paradas con el óxido de calcio para formar el hidróxido, el cual origina un polvo fino durante la operación posterior. Puede producirse así una caída de presión excesiva, por lo que el uso de este proceso está prohibido en plantas de alta presión donde las paradas son relativamente frecuentes. Por otra parte, el coste de la separación del platino recuperado es también relativamente alto, con lo que esta técnica no ha encontrado una amplia aplicación.

No obstante, la desventaja fundamental del proceso puede obviarse mediante la adición de aditivos apropiados al óxido de calcio para producir masas de adsorción resistentes al agua. Así, *Tikhonenko y cols. (1980)* recomendaron el uso combinado de las masas de adsorción para recuperar los compuestos volátiles de platino, como  $PtO_2$ , y el filtro de lana de vidrio para recuperar las pérdidas de tipo mecánico.



3.3.2. Sistemas con base química: Telas de captación.

Las limitaciones de los sistemas de recuperación basados en la utilización de filtros mecánicos, anillos cerámicos Raschig o virutas de mármol, condujeron al desarrollo de un nuevo proceso que implica la colocación de un paquete de telas de captación aguas abajo del catalizador, constituido por una aleación en la que el componente mayoritario es un metal precioso, corrientemente paladio, *Holzmann (1969)*, *Heywood (1973, 1982)* y *Heywood y Shepherd (1986)*. Las telas recuperadoras se separan entre sí por telas soporte formadas por un acero inoxidable resistente a la oxidación, normalmente del tipo MEGAPYR-2 (Fe-Cr(22)-Al(5)). Esta aleación tiene un coeficiente de expansión térmica de  $14 \cdot 10^{-6}$  entre 100 y 900°C, una temperatura de operación máxima continua de 1300°C y potente resistencia a la oxidación, ya que el aluminio forma una película superficial adherente de óxido que previene la oxidación posterior del acero. La adopción del MEGAPYR-2, junto con las modificaciones de empalme del paquete, ha conseguido eliminar los problemas originales de expansión excesiva y quebrantamiento de las telas soporte.

Ventajas adicionales del uso de un paquete de telas de captación son:

-Se consigue una mayor consistencia y estabilidad mecánica, así como una mejor distribución del flujo gaseoso, lo que



redunda en un menor deterioro superficial de las telas catalíticas y recuperadoras.

-El paquete catalítico queda por tanto en condiciones mucho mejores al final de una campaña de lo que quedaría en ausencia de telas de captación, lo que se traduce en menores pérdidas de metales preciosos y por tanto menores necesidades de catalizador.

-Todo lo anterior supone una mejora de la eficiencia global de la planta.



### 3.3.3. Evolución tecnológica de los paquetes de captación.

En primer lugar se procedió a una selección de los elementos integrantes de las telas recuperadoras. Los metales escogidos para integrar la aleación de paladio deberían cumplir las siguientes condiciones, *Holzmann (1969)*:

-Ser dúctiles.

-No reaccionar con los gases de la corriente de salida del reactor ( $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ).

-No tener facilidad de oxidación a  $900\text{-}960^\circ\text{C}$ , ya que a esta temperatura se forman soluciones sólidas entre el metal y el platino y la velocidad de difusión de éste en el metal es elevada. La formación de una película de óxido inhibiría seriamente la difusión del platino y este requerimiento excluye el uso de metales básicos.

De este modo se seleccionaron oro, paladio y platino. El platino se rechazó fundamentalmente por el precio, pero presumiblemente tampoco se esperaría una acción captadora significativa. Aunque el paladio puro es el más efectivo, presenta peores propiedades mecánicas, por lo que el mejor compromiso entre la recuperación óptima y las propiedades mecánicas se consiguió con una aleación Pd-Au(20), *Holzmann (1969)*. Si bien esta aleación ha encontrado un amplio uso, se han intentado otras alternativas, ya que la inclusión de oro aumenta grandemente el coste de la tela, *Hatfield y cols.*



(1983).

Otros posibles elementos de aleación para el paladio son metales de su grupo, así como cobre, níquel, manganeso, cromo, carbono, boro y similares. También pueden incluirse titanio, circonio, itrio, aluminio, magnesio y torio, en proporciones muy reducidas. Aleaciones de paladio particularmente útiles son las Pd-Au, Pd-Pt, Pd-Ni, Pd-Cu, Pd-Ru y Pd-Ag, cuyas proporciones para el componente minoritario suelen oscilar entre el 0-25%. Alternativamente se han sugerido telas que contienen una proporción mayoritaria de oro y minoritaria de metales del grupo del platino, ya que se sabe que el oro no se volatiliza en la misma extensión que el paladio. Sin embargo, la capacidad de captación de platino de estas aleaciones ricas en oro parece ser algo menor que la que poseen las aleaciones con base paladio, *Hatfield y cols. (1983)*. Ambos tipos de aleaciones mejoran sus propiedades mecánicas añadiendo metales que tengan una mayor afinidad por el platino que por el oxígeno, como los anteriormente citados.

*Heywood (1973)*, encontró que la eficiencia de recuperación de una única tela de Pd-Au(20) dependía de la carga de la tela. Esta dependencia puede explicarse por el hecho de que las partículas de platino deben permanecer un tiempo mínimo sobre la superficie de la tela recuperadora, con objeto de alearse y no ser arrastradas por la corriente



gaseosa. De aquí se deduce que cada tela del paquete retiene sólo cierto porcentaje de la cantidad de platino que le llega, "The Degussa -Getter-Process. A procedure to recover platinum in the nitric acid industry" (1986).

Los experimentos realizados por *Holzmann* (1969) le llevaron a expresar el porcentaje de recuperación global del paquete de telas de captación en función del porcentaje de recuperación de una tela única y del número de telas del paquete, considerando constante la eficiencia individual de cada una en términos del platino que recibe. Así, obtuvo la siguiente ecuación:

$$S = (1 - (1 - a/100)^n) \cdot 100 \quad (3.7)$$

donde

S= porcentaje de recuperación global del paquete de telas.

a= porcentaje de recuperación de la primera tela.

n= número total de telas recuperadoras usadas.

Otras pruebas realizadas en plantas de diversas presiones revelaron variaciones inesperadas de planta a planta en el porcentaje de platino recuperado. En plantas de alta presión, con una carga específica de casi 30 Tm N/m<sup>2</sup>·día, cada tela recuperaba el 22% del platino recibido. En plantas de media presión (3 atm) esta cifra se elevó al 45%, y en plantas atmosféricas al 60%. Estas diferencias explican el elevado



número de telas necesario en las plantas de alta presión, en relación con las de presiones inferiores.

Para considerar la economía global del uso de paquetes de captación es necesario también relacionar el peso de metal recuperado con el de las telas de captación cuando están nuevas, lo que se realiza a través de la "constante de recuperación",  $K_r$ , definida como:

$$K_r = \text{Peso de Pt recuperado} \cdot 100 / \text{Peso telas nuevas} \quad (3.8)$$

Una buena base para establecer comparaciones fija  $K_r = 80\%$ , pero hay que tener en cuenta que este valor no representa el límite del proceso. Para establecerlo, se debe calcular la velocidad de recuperación, función del aumento en el área superficial de la tela conforme tiene lugar la difusión del platino en el hilo recuperador. No obstante, manteniendo  $K_r$  en el valor anterior, las caídas de presión registradas a través de varios tipos de telas de captación durante las etapas finales de la instalación permanecen dentro de límites aceptables.

La viabilidad de un proceso depende asimismo del tiempo en el que se recupera una cantidad aceptable de platino, no sólo de la cantidad recuperada. Como ya se ha dicho, en las plantas atmosféricas se requiere un número menor de telas de



captación, ya que cada tela recoge un porcentaje de platino superior. Sin embargo, la velocidad de exposición del platino a las telas es mucho menor, por lo que para alcanzar el 80% de recuperación se necesitaría un tiempo inviable económicamente. Este inconveniente se soslaya usando hilos de menor diámetro para las telas de captación, que no reducen apreciablemente el porcentaje de platino recuperado, pero sí el tiempo de recuperación (hasta el 43% con hilos de 0.06 mm de diámetro). En las plantas de media y alta presión hay que tener en cuenta que las telas superiores del paquete recuperador se saturan mucho antes que las inferiores. Por lo tanto, el máximo aprovechamiento del sistema se consigue usando telas pesadas para la parte superior del paquete, y ligeras en la base.

Los paquetes de captación pueden adaptarse fácilmente para dar una eficiencia óptima teniendo en cuenta los requerimientos de las distintas plantas. En la **tabla 3.2.** se han reflejado ejemplos de sistemas recuperadores en uso, junto con las cifras obtenidas de recuperación de platino, *Holzmann (1969)* y *Heywood (1973)*.



Tabla 3.2.

Configuraciones de paquetes de telas de captación típicos para diversos tipos de convertidor de amoníaco.

Tipo de planta,	650	230	70
Tm HNO <sub>3</sub> (100%)/día			
Presión operac., atm	7-9	3-5	1-2
N <sup>o</sup> telas recuperadoras	5-7	2-3	2
Duración campaña catalítica, meses	1.5-3	4-6	8-12
Duración campaña recuperadora, meses	1.5-3	8-12	24
Configuración paquete, telas	2*200	1*200	2*1024
•	+	+	
mallas/cm <sup>2</sup>	3*1024	3*1024	
Consumo Pt, g/Tm HNO <sub>3</sub>	0.5-1.8	0.15-0.35	0.05-0.11
% recup. Pt/paquete	60	63	70
% recup. Pt/tela	22	45	60



En general, la economía de recuperación oscila del 55 al 70%, dependiendo del tipo de planta. Por encima de esta cifra, los costes de producción y refino de las telas superan el valor del platino adicional recuperado. Esto es debido a que el número extra de telas requerido produce un aumento porcentual pequeño de recuperación.

*Heywood* propuso en 1973 la utilización en plantas de media presión de un paquete de telas recuperadoras compuesto, que constaba de un arreglo normal de telas de captación de paladio-oro y telas de separación de acero inoxidable apiladas alternativamente, pero con una tela de acero inoxidable mayor de lo usual, que envuelve a todas las demás haciendo de ellas una unidad integral. Esta estructuración supone ciertas ventajas sobre los demás sistemas:

- Rapidez de instalación.
- Tolerancia a la expansión térmica.
- Estabilidad al desmontarlas del convertidor.
- Seguridad en el almacenamiento durante paradas largas.

Ante el problema planteado por los paquetes de gran diámetro (>2.5 m) en lo que se refiere al tiempo invertido en su colocación o extracción, seguridad en el almacenamiento, y coste del tiempo de parada, *Heywood* (1982) ideó un paquete recuperador plegado en cuatro cuadrantes siguiendo una secuencia dada. Las ventajas que proporciona son:



- Almacenamiento con más garantías debido a la reducción de tamaño.
- Transporte más rápido, fácil, seguro y económico.
- Facilidad y rapidez de instalación.
- Capacidad de los segmentos independientes para asumir las pequeñas distorsiones del lecho catalítico.
- Menores movimientos entre las telas soporte, que generalmente tienen lugar en los reactores grandes durante la campaña. De este modo se consigue un mejor sostén para las telas de paladio-oro, dando como resultado una reducción en las pérdidas de metales nobles debidas a la estricción. Incluso puede pensarse en reducir el porcentaje de oro en la aleación, lo que evidentemente repercutiría en la economía del proceso.

*Bishop y Heywood (1980, Pat. N<sup>o</sup> 7915468 y Pat. N<sup>o</sup> 883056; 1984, 1986 y 1988) y Heywood y Shepherd (1986), patentaron modelos similares de paquetes de captación integrados por una pluralidad de segmentos. Otras patentes que aportan ideas para el perfeccionamiento tecnológico del proceso de recuperación, se deben a Langley (1971); Hatfield y cols. (1983); Stephenson (1983); Guerlet y Lambert (1985) y Handley (1987).*

*Engelhard (1988) ha producido un sistema que puede capturar hasta el 90% del platino consumido, "Sistema de telas de recuperación para optimizar el platino en plantas de ácido nítrico". Esto se consigue con el uso prudente de diferentes*



geometrías de telas, combinando, en las plantas predominantes de media presión, tres tipos (pesada, media y ligera) desde la cabeza a la cola del quemador, *Fisher y Lang (1988)*.



3.3.4. Investigación microscópica del fenómeno de la recuperación.

3.3.4.1. Caracterización morfológica de las telas recuperadoras.

Hasta ahora se ha revisado con cierto detalle la evolución tecnológica de los paquetes recuperadores, pero nada se ha dicho de la caracterización morfológica de las telas que los integran. Este aspecto, contrariamente al del desarrollo tecnológico, apenas ha recibido atención en las publicaciones especializadas, a pesar de que ambos van íntimamente ligados. Una excepción la constituye el interesante trabajo de Zakrzewska y cols. (1985), que utilizaron la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) para caracterizar la erosión superficial de las telas de Pd-Au(20) empleadas en un reactor industrial de oxidación de amoníaco, trabajando a media presión.

El examen de las muestras tomadas en planta piloto para periodos de exposición al flujo gaseoso comprendidos entre 1 y 100 horas, permitió apreciar los procesos de erosión y recristalización que tienen lugar como resultado de la volatilidad de los dióxidos de platino y rodio. De este modo, se posibilita la captación de platino desde el comienzo del proceso de oxidación.



Durante las etapas posteriores, 1500-5200 horas, el rearreglo de las telas de captación condujo finalmente a la formación de cristallitos con una orientación cristalográfica definida.

La comparación de los efectos de la erosión sobre anverso y reverso de las telas llevó a concluir que dicha erosión es un poco retardada en el reverso, aunque al final del periodo de trabajo del catalizador no existían diferencias apreciables entre las topografías superficiales de los dos lados de la tela.

El estudio de la dependencia de la expansión de los hilos de aleación con el tiempo demostró que ésta tiene lugar de forma drástica durante la primera etapa de uso de la tela (0-100 horas), pudiendo ser ventajosa para el proceso de captación del platino. Sin embargo, esta expansión fue apenas perceptible entre 1500-5200 horas.

Finalmente hay que constatar que los cambios topográficos observados en las telas de recuperación investigadas, difieren de los correspondientes a las telas catalíticas de platino-rodio. Por ejemplo, los crecimientos en forma de "coliflores" típicos de estos catalizadores cuando se han utilizado durante un largo periodo de tiempo, no se observaron en las telas recuperadoras.



Una investigación interesante es la realizada por Lee y Farrauto (1989). Estos autores afirman que durante el periodo de ignición de las telas catalíticas puede ocurrir una circunvalación considerable de amoníaco a través del paquete, inevitable hasta que la onda de ignición se ha propagado por completo (1-2 min). Es probable que el amoníaco circunvalado pueda reaccionar sobre el paladio con el  $\text{NO}_x$  producido por la reacción catalítica en el punto de la tela calentado por la antorcha de hidrógeno. La reacción transitoria del amoníaco y los óxidos de nitrógeno está fuertemente catalizada por el paladio, y su elevada exotermicidad conduce a una temperatura capaz de fundir la tela recuperadora rica en paladio.

#### 3.3.4.2. Mecanismo de la recuperación de metales preciosos.

El primer sistema de captación de metales preciosos mediante el uso de telas recuperadoras fue desarrollado por la **Deutsche Gold-und Silber - Scheideanstalt (Degussa)** de Alemania Federal, en 1967, "*A process for recovering the noble metal which is volatilised during catalytic reactions*". Holzmann, técnico de esta compañía, confirmó la presencia de  $\text{PtO}_2$  volátil en el gas que abandona el paquete catalítico, basándose en el hecho de que éste se recogía sobre los hilos recuperadores uniformemente, no únicamente sobre el lado opuesto de la corriente gaseosa. También se identificó la presencia de una solución sólida entre la aleación de la tela



recuperadora y el platino capturado. A pesar del tiempo transcurrido, el mecanismo de la fijación del platino por las telas recuperadoras no está aún suficientemente aclarado, *Guerlet y Lambert (1985)*. Se acepta actualmente un proceso según el cual, el platino que se volatiliza como  $\text{PtO}_2$  es arrastrado por la corriente gaseosa, *Connor (1967)*; *Holzmann (1969)*; *Nowak (1969)*; *Heywood (1973)* y *McCabe y cols. (1986)*. La solución sólida formada posteriormente entre el platino y el paladio tiene lugar ya que ambos metales son completamente miscibles en estado sólido, dentro del rango de temperaturas que prevalece durante el proceso de combustión del amoníaco. Ocorre también una pérdida de paladio, probablemente por formación de su óxido estable, *Chaston (1965)*, "*Reactions of oxygen with the platinum metals. III. The oxidation of palladium*"; *Guerlet y Lambert (1985)* y *Rubel y Pszonicka (1986)*.

Durante su utilización, las telas de captación cambian de composición debido a un aumento progresivo del contenido en platino y una disminución del contenido en paladio. Suele asumirse una pérdida de unos 16 g de paladio por cada 31 g de platino capturados, "*Sistema de telas de recuperación para optimizar el platino en plantas de ácido nítrico*" (1988). Esta modificación de composición está acompañada de profundos cambios metalúrgicos caracterizados en particular por un fuerte aumento del diámetro de los hilos, de hasta dos veces



su valor inicial, y por una alteración de la estructura conducente a la formación de finos cristales e importantes porosidades. Estos procesos disminuyen grandemente la duración mecánica de las telas recuperadoras y son la razón por la que se han experimentado una gran variedad de aleaciones de paladio, cuyos elementos de adición tienen por misión el mejoramiento de las propiedades mecánicas de este metal.

Por tanto, pueden establecerse como cuestiones más significativas la consecución de la composición más efectiva del material de captación y la forma más razonable que puede dársele, *"The Degussa-Getter-Process. A procedure to recover platinum in the nitric acid industry"* (1986).



## **CAPITULO 4.-CONDICIONES EXPERIMENTALES Y TECNICAS UTILIZADAS**

### **4.1.-INTRODUCCION**

### **4.2.-DESCRIPCION DE LOS TIPOS DE PLANTAS SEGUN LA PRESION DE OXIDACION**

### **4.3.-TECNICAS UTILIZADAS**



4. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y TECNICAS UTILIZADAS.	109
4.1. Introducción.	113
4.2. Descripción de los tipos de plantas según la presión de oxidación.	115
4.2.1. Consideraciones generales.	115
4.2.2. Plantas de alta presión.	124
4.2.2.1. Descripción del proceso.	124
4.2.2.2. Características del reactor y especificaciones del sistema catalítico - recuperador.	139
4.2.3. Plantas de media presión.	150
4.2.3.1. Procesos con oxidación a media presión y absorción a alta presión.	151
4.2.3.2. Procesos con oxidación y absorción a media presión.	156



## Indice

4.2.4. Plantas de presión atmosférica.	169
<b>4.3. Técnicas utilizadas.</b>	<b>176</b>
4.3.1. Microscopía electrónica de barrido. Análisis por energía dispersiva de rayos X. (SEM/EDX).	176
4.3.1.1. Estudio de la morfología.	177
4.3.1.2. Análisis elemental.	178
4.3.1.3. Artefactos, alcance del método y límite de detección.	179
4.3.1.4. Distribución de los elementos en la muestra.	180
4.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. (XPS/ESCA).	182
4.3.2.1. Fundamentos.	182
4.3.2.2. Cuantificación de los resultados.	184
4.3.3. Espectroscopía de absorción atómica. (AAS).	189
4.3.4. Difracción de rayos X (XRD).	190



## CAPITULO CUATRO. CONDICIONES EXPERIMENTALES.

### 4.1. Introducción.

En este capítulo se lleva a cabo una sistematización de los aspectos fundamentales y datos técnicos de interés relativos a los tres tipos de plantas investigados, clasificados según la presión de oxidación en el reactor de amoníaco. De este modo, se configuran los apartados 4.2.2., 4.2.3. y 4.2.4., integrantes de la sección 4.2.. Previamente, en el apartado 4.2.1., se comentan ciertos puntos de interés respecto a la clasificación de las plantas por presiones, se resaltan las etapas comunes a todas ellas, y se efectúa una comparación de las opciones básicas en función de la economía del proceso.

El esquema seguido cubre los siguientes aspectos:

- Características generales del proceso de fabricación.
- Condiciones medias de operación de la planta.
- Características del reactor (disposición espacial de los paquetes catalítico y recuperador).
- Especificaciones del catalizador y de las telas recuperadoras.

Finalmente, en la sección 4.3. se enumeran las técnicas instrumentales utilizadas en el presente trabajo. Se adjunta una breve descripción de la microscopía electrónica de barrido



y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, técnicas que constituyen la base de la investigación realizada.



#### 4.2. Descripción de los tipos de plantas según la presión de oxidación.

##### 4.2.1. Consideraciones generales.

Todos los procesos comerciales usados para la producción de ácido nítrico débil (50-70%) son muy similares en sus aspectos básicos con excepción de un parámetro fundamental, la presión de operación. Con vistas a los detalles de construcción, recuperación de calor y presión y otras características menores, pero, sin embargo, muy importantes, todos los propietarios de los procesos tienen sus propias soluciones. La presión es el factor más decisivo para la oxidación del amoníaco y la absorción del óxido nítrico. Se han desarrollado en ambos casos procesos a presión atmosférica, media (2.5-5 atm) y alta (7-12 atm), "ECN Nitric Acid Supplement" (1970); Sorgenti y Sachsel (1960 y 1964); Freitag y Maurer (1983); Honti (1985) y "Nitric acid from ammonia" (1988). En general pueden plantearse tanto sistemas de monopresión, utilizando la misma presión en las dos etapas, como sistemas a presión dual con una etapa de compresión entre la oxidación del amoníaco y la absorción del óxido nítrico. Las combinaciones posibles son:

- Procesos monopresión a presión atmosférica, media y alta.
- Procesos a presión dual (combinados), a presión atmosférica-alta, atmosférica-media o media-alta.



Los sistemas a monopresión atmosférica están obsoletos hoy en día; los procesos a presión atmosférica-alta nunca han sido populares, y la combinación de presión atmosférica-media presenta un elevado coste, estando su utilización restringida a las unidades más pequeñas (factoría de ENFERSA, S.A. en Puertollano, España). Las tres combinaciones restantes están influidas por las condiciones de implantación, *Lerolle (1969)* y *Honti (1985)*.

Todas las plantas a presión modernas son energéticamente autosuficientes. El calor producido en la combustión del amoníaco puede convertirse en energía mecánica y usarse para hacer funcionar los compresores de la planta. Los sistemas cerrados de recuperación de calor y las turbinas de condensación presentan las mayores ventajas.

En los últimos años, las restricciones sobre la contaminación de la atmósfera se han hecho más severas y los óxidos de nitrógeno en el gas de cola causan serios problemas. Para eliminar los elevados contenidos en materia contaminante, se desarrollaron procesos de combustión catalítica que reducen el nivel de  $\text{NO}_x$  a las ppm requeridas por la legislación. Estos procesos llevaron a reestructurar los sistemas energéticos y de recuperación de calor, que pasaron a basarse en el intercambio del mismo con los gases de salida.



En todos los procesos industriales de producción de ácido nítrico hay una serie de etapas comunes:

- purificación de materias primas (aire y amoníaco)
- combustión de amoníaco
- recuperación de calor y refrigeración
- compresión e intercambio de calor
- oxidación
- absorción
- blanqueo
- purificación catalítica del gas de cola

De la comparación entre los diversos tipos de procesos pueden extraerse las siguientes conclusiones, *Lerolle (1969)*; *Honti (1976)*; *Marzo Rodrigo y Marzo Rodrigo (1974)*, "Acido nítrico. II. Tecnología", y "Nitric acid from ammonia" (1988):

La amplia variedad de procesos disponible, e incluso más, el amplio espectro ofrecido por la mayor parte de las compañías es en sí un indicador de que no existe un proceso óptimo universal. Dependiendo de las condiciones locales de la zona de implantación, cualquiera de los procesos puede ser el mejor. Por otra parte, los distintos licenciantes ofrecen en general plantas muy compactas y optimizadas, de tal forma que entre procesos del mismo tipo las diferencias no suelen superar el 10%.



Las ventajas de los **procesos a presión elevada** son la concentración del ácido y el menor coste de implantación.

Los **procesos a presión atmosférica** pueden conseguir una eficiencia en la conversión del amoníaco más alta, menores pérdidas de catalizador, menores necesidades de mantenimiento y una mejor utilización del evaporador de amoníaco.

Los **procesos combinados** tienden a aumentar las ventajas a costa de cierta complicación en el tren de compresión y en el flujo de corriente. La elección local del proceso está siempre basada en consideraciones económicas. Los principales factores del coste son: el amoníaco, las pérdidas de catalizador, energía, balance de calor, refrigeración del agua, mantenimiento, trabajo y depreciación. De todos estos factores, sólo el amoníaco, las pérdidas de catalizador y los gastos de capital (depreciación y mantenimiento) son decisivos con vistas al volumen y a las diferencias observadas entre los diversos procesos.

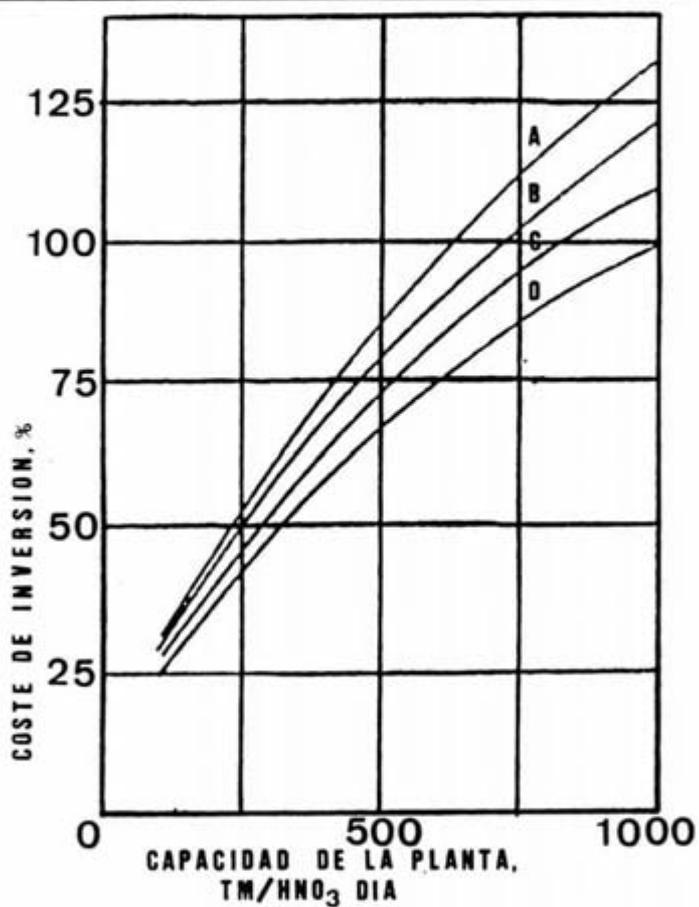
Los valores relativos del coste de capital se muestran en la **figura 4.1.**, *Honti (1976)*. No pueden darse los valores exactos debido a los rápidos cambios en el precio del acero inoxidable, del platino y de los equipos utilizados.



Figura 4.1.

Costes relativos de las plantas de ácido nítrico en función de la presión de la planta, *Honti (1976)*.

A. Atmosférica-Media; B. Media-Media; C. Media-Alta; D. Alta-Alta.



La tabla 4.1., Honti (1976), refleja los consumos promedio de las plantas según la presión, sin considerar la reducción del gas de cola. Puede apreciarse que las diferencias más representativas corresponden a los valores de las pérdidas de platino.

Tabla 4.1.				
Consumos específicos para 1 Tm de HNO <sub>3</sub> 100%				
	Presión del proceso			
	B/M	M/M	M/A	A/A
NH <sub>3</sub> , kg	280	284	284	288
Pérdidas Pt, mg	45	95	95	150
Energía, kwh	23	22	22	8
Vapor exportado	200	600	300	400
B - Atmosférica; M - Media; A - Alta.				

La facilidad de trabajo y los costes de mantenimiento son factores en contra del incremento de presión, ya que no sólo los quemadores tienen que pararse frecuentemente para cambiar el catalizador, sino que además, los problemas de corrosión crecen rápidamente con la presión de absorción, especialmente para presiones medias y altas. El tamaño de la planta es bastante decisivo:



-La influencia de los costes de capital aumenta con el tamaño.

-Más allá de un límite dado, los procesos de baja presión requieren equipos de dimensiones desfavorables.

Teniendo en cuenta todos los factores, los procesos de alta presión son ventajosos en el caso de amortización de capitales elevados, bajo precio del amoníaco y plantas grandes. Por lo tanto, en Estados Unidos la mayoría de las plantas son a monopresión (7-10 atm). En Europa los sistemas de doble presión son los más generalizados : 1/5 atm para las unidades de producción más pequeñas, 200-400 Tm  $\text{HNO}_3$ /día, y 5/10 atm para producciones superiores, *Bradley y Drake (1981)*. La tendencia actual se inclina hacia esta última combinación, ya que está favorecida por la disminución en el coste del amoníaco y las mejoras en los procesos de recuperación de platino.

En la **tabla 4.2.** se ha reflejado el conjunto de plantas productoras de ácido nítrico que funcionan actualmente en España, con indicación de la presión de oxidación/absorción y capacidad productiva, *Boletín de la Asociación Nacional de Fabricantes de Fertilizantes Españoles (1989)*.



Tabla 4.2.  
Plantas españolas productoras de ácido nítrico.

Factoría		Presión (Comb./abs.)	Producción (*)
FESA	Málaga	A/A	9400
ENFERSA	Avilés (#)	M/M	13499
ENFERSA	Sagunto (#)	M/A	-----
ENFERSA	Puertollano (#)	B/M y M/M	11701
ASUR	Cartagena (#)	A/A	11188
FESA	Castellón	A/A	7321
FESA	La Felguera (#)	B/M y M/M	2102
FESA	Tablada (#)	M/M	9400
E. R. T.	Tarragona	B/A (conc.)	3354
NICAS	Valladolid (#)	B/M	8577
SEFANITRO	Bilbao	B/M y M/M	7362

B= Presión atmosférica. M= Media presión. A= Alta presión.

(\*)  $T_m$   $HNO_3$  100% . Periodo : Noviembre 1988.

(#) Analizadas en esta memoria.

FESA : FERTILIZANTES ESPAÑOLES, S.A.  
ENFERSA : EMPRESA NACIONAL DE FERTILIZANTES, S.A.  
ASUR : ABONOS COMPLEJOS DEL SURESTE.  
E. R. T. : EXPLOSIVOS RIO TINTO.  
NICAS : NITRATOS DE CASTILLA.  
SEFANITRO : SOCIEDAD ESPAÑOLA DE FABRICACION DE ABONOS NITROGENADOS.



En la **tabla 4.3.** se ha realizado un resumen de los aspectos analizados en todas las plantas examinadas. El seguimiento de los metales preciosos a lo largo de toda la planta sólo se ha realizado en la de alta presión, por ser ésta la que sufre mayores pérdidas de los mismos. Consecuentemente, a ella se ha limitado la descripción en detalle del diagrama de flujo del proceso, circunscribiendo la explicación de las restantes al resumen de las condiciones medias de operación, características del reactor de oxidación de amoniaco y especificaciones del catalizador y de las telas recuperadoras.

**Tabla 4.3.**  
**Resumen de aspectos tratados en las plantas examinadas**

	<i>Paquete catalítico</i>	<i>Paquete recuperador</i>	<i>Seguimiento de metales preciosos</i>
<i>ENFERSA Avilés</i>	Sí	Sí	No
<i>ENFERSA Sagunto</i>	Sí	No	No
<i>ENFERSA Puertollano</i>	Sí	No hay	No
<i>ASUR Cartagena</i>	Sí	Sí	Sí
<i>FESA La Felguera</i>	Sí	No hay	No
<i>FESA Tablada</i>	Sí	Sí	No
<i>NICAS Valladolid</i>	Sí	No hay	No



#### 4.2.2. Plantas de alta presión.

##### 4.2.2.1. Descripción del proceso.

La planta de ácido nítrico estudiada pertenece a la factoría que *ABONOS COMPLEJOS DEL SURESTE, S.A. (ASUR)* posee en el *Valle de Escombreras (Cartagena)*. Consta de dos unidades gemelas de producción, diseñadas para producir 270 Tm/día de ácido nítrico 100% al 59% en peso. La carga de amoníaco de diseño corresponde a unos 3245 kg/h, y la de aire desde el compresor, a 58675 Kg/h, operando a unos 8 kg/cm<sup>2</sup>g en toda la Unidad.

En la Unidad I (UAN I), el diseño de *Lummus* está basado en el proceso Du Pont de alta presión, mientras que la Unidad II (UAN II), responde al proceso *ESPINDESA, Marzo Rodrigo (1972); Marzo Rodrigo y Marzo Rodrigo (1974); "Acido nítrico. II. Tecnología" y "Acido nítrico. III. Proceso Espindesa"*. Se adjunta el diagrama de flujo de proceso para la UAN II con indicación de las principales corrientes que intervienen en el mismo, **figura 4.2..**

A continuación se describe el proceso productivo de la UAN II con cierto detalle, haciendo referencia a la I en aquellos equipos que sean distintos para ambas, "*Manual de Operación para la Unidad de Producción de ácido nítrico. ANEXO 210*" (1969) y "*Manual de Operación para la Unidad de Producción de*



ácido nítrico. ANEXO 211" (1975).

#### UNIDAD DE ACIDO NITRICO II (UAN II).

Todas las líneas por las que circula vapor de agua son de acero al carbono; aquellas por las que circulan ácido nítrico o gases nitrosos, son de acero inoxidable debido al alto poder de corrosión que presentan estas sustancias, *Marzo Rodrigo y Marzo Rodrigo (1973)*.

#### *Compresión de aire.*

El aire viene de la atmósfera contaminado con partículas sólidas de diferentes orígenes y considerable cantidad de óxido férrico procedente de acumulaciones de cenizas de pirita cercanas a ASUR. Se filtra por medio de un sofisticado sistema de filtros de aceite (K-102) y una vez limpio pasa a un equipo compresor centrífugo en dos etapas (K-101), directamente acoplado a una turbina de expansión del gas de cola y a una turbina de expansión de vapor recalentado. Ambas suministran la energía necesaria para la compresión. El aire atmosférico es impulsado por la línea a  $8.1 \text{ kg/cm}^2\text{g}$  y  $233^{\circ}\text{C}$ .

El 90% del aire comprimido obtenido se usa para la oxidación catalítica del amoníaco y el resto se envía al sistema de absorción-blanqueo como aire secundario.



*Evaporador y recalentador de amoníaco.*

El amoníaco llega de ENFERSA sometido a presión, y conteniendo partículas de hierro (trazas), aceite y agua. Tras filtrarlo, el amoníaco limpio y anhidro se evapora en el evaporador de amoníaco (E-101), en el cual el nivel de amoníaco líquido se mantiene con un controlador de nivel que deja entrar más o menos amoníaco al depósito. La evaporación se lleva a cabo mediante un serpentín por el que circula vapor procedente del cabezal de vapor (C-103), y que retira condensado. La cantidad de vapor que debe introducirse se regula con un controlador-indicador de presión, con lo que se mantiene la presión de amoníaco deseada.

El amoníaco evaporado se recalienta sucesivamente en el E-126 (intercambio con aire secundario) y en el E-102 (intercambio con vapor de agua), hasta alcanzar la temperatura adecuada, 120°C.

*Oxidación del amoníaco.*

A continuación del recalentador de amoníaco, éste pasa por los filtros K-104 A y B. El aire comprimido se filtra igualmente (K-103), para evitar que pueda contaminarse el catalizador. Las dos corrientes, amoníaco vaporizado y recalentado y aire primario comprimido y filtrado (calentado a



312<sup>0</sup>C en el calentador de aire E-104) se mezclan en el mezclador, C-101, en una relación de caudales cuidadosamente controlada. Se considera óptima una composición del gas en el mezclador de 9.5% NH<sub>3</sub> (v/v). La mezcla fluye hasta el reactor catalítico C-102, en donde tiene lugar la oxidación en fase vapor del amoníaco. El convertidor va provisto de encendido eléctrico para proporcionar el punto de ignición a la mezcla combustible amoníaco-aire.

La eficacia de la conversión se mide por análisis del gas de alimentación al convertidor, y del gas de salida del mismo. Los puntos de muestreo están en el convertidor y a la salida del recalentador de vapor.

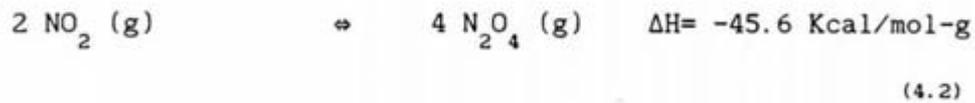
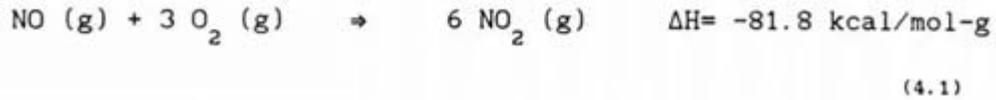
A medida que el catalizador envejece, la cantidad de óxido nítrico formado disminuirá y por lo tanto hay que aumentar la alimentación para conseguir una producción fija. Con la reducción de peso del catalizador y la acumulación de impurezas en las telas, la cantidad de óxido nítrico formado disminuye hasta alcanzar un valor antieconómico. Según esto, es conveniente sustituir el catalizador después de unas seis-ocho semanas de operación.

*Oxidación de los gases de reacción.*

Los gases de proceso que salen del convertidor a 920<sup>0</sup>C



están constituidos por NO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. A lo largo de todo el subsiguiente sistema de intercambiadores, tendrán lugar las reacciones, Andrew (1985):



Además se forman pequeñas cantidades de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por adiciones de NO a NO<sub>2</sub>.

Al aumentar la presión y disminuir la temperatura, el equilibrio de la reacción (4.1) se desplaza hacia la oxidación. Por debajo de 200<sup>0</sup>C la reacción es virtualmente completa incluso a 1 atmósfera, y por tanto puede considerarse irreversible bajo condiciones industriales. De ahí el interés en una serie de etapas de enfriamiento, compuestas por el recalentador de gas residual, (E-103), calentador de aire primario, (E-104), recalentador de vapor a turbina, (E-105), y caldera de recuperación de calor (E-106). En todos los equipos, excepto en el E-103, el gas de proceso circula por los tubos. En éste lo hace por la carcasa, circulando por los tubos el gas residual.

En el E-106, los gases calientes circulan por los tubos de un intercambiador por cuya carcasa circula agua. Para recoger



el vapor de agua que se produce en este intercambiador, hay un calderín de vapor, C-103, localizado justamente encima, y cuya agua de alimentación se precalienta en el calentador de agua de calderas, E-107, aprovechando el calor sensible del gas de proceso procedente del filtro recuperador de platino, K-105. Este filtro, constituido por un armazón de lana de vidrio, está situado inmediatamente después del economizador E-106, y su misión es retener las partículas de catalizador que hayan sido arrastradas por el gas de proceso. A la salida del E-107, los gases (a unos 180<sup>o</sup>C) se enfrían en los aerorrefrigerantes E-108; este último enfriamiento provoca la condensación de un ácido diluido que se separa (C-111) del gas de proceso y se bombea (C-115) a los platos centrales de la torre de absorción.

En la UAN I, el agua de alimentación se precalienta en un calentador de agua (E-112) que aprovecha el calor sensible del gas que sale de la turbina de expansión. El gas que sale del filtro de recuperación del catalizador es posteriormente enfriado en el precalentador de gas de cola, E-107, pasando después al intercambiador E-137. En este intercambiador, el gas de proceso circula por los tubos, mientras que por la carcasa circula agua que cederá el calor adquirido en el vaporizador de amoníaco E-119. Esta Unidad suministra el amoníaco necesario también para la UAN II. De este modo, el E-101 sólo funciona cuando está parada la UAN I.

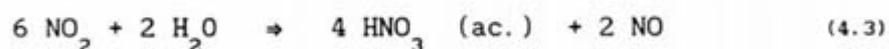


*Absorción del dióxido de nitrógeno.*

El dióxido de nitrógeno contenido en el gas de proceso, se absorbe a continuación en agua en la torre de absorción C-104, (40-50°C), por cuyo fondo entra dicho gas, y por cuya parte superior se adiciona un caudal controlado de condensado frío. El ácido nítrico formado sale por el fondo de la torre.

La columna de absorción es del tipo de platos perforados; tiene 40 platos, y va provista de serpentines de refrigeración en todos ellos. En la UAN I la torre de absorción va provista de platos de campana o rebosadero, de forma que se mantiene un cierto nivel de condensado por debajo de la campana, y el gas ascendente rebosa por su interior, absorbiéndose en el líquido.

La reacción fundamental es la siguiente, *Andrew (1985)*:

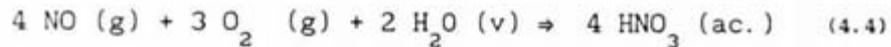


$$\Delta H = -64.8 \text{ kcal/mol-g.}$$

El NO liberado debe reoxidarse con más aire en exceso en el ámbito de la propia operación de absorción.

La reacción global que tiene lugar en la oxidación y absorción sería:





$$\Delta H = -146.6 \text{ kcal/mol-g}$$

que produce una disolución de ácido nítrico en agua con un 59% de ácido que, tras su blanqueado con aire, es bombeada hasta los tanques de almacenamiento.

Asumiendo que la reacción tiene lugar sólo en la fase líquida, la producción de ácido nítrico a partir de  $\text{NO}_2$  se lleva a cabo en tres etapas:

1. Difusión del  $\text{NO}_2$  desde la fase gas hasta la fase líquida.
2. Reacción en la fase líquida entre  $\text{NO}_2$  o  $\text{N}_2\text{O}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$
3. Desorción del  $\text{NO}$  formado desde la fase líquida a la gaseosa.

Las variables que afectan a la absorción del dióxido de nitrógeno son: cantidad de líquido, cantidad y composición del gas, temperatura, presión y plato de alimentación a la torre del ácido débil procedente del condensador.

Hay tres razones por las cuales es altamente deseable realizar la absorción a baja temperatura:

- Cuanto menor es la temperatura, mayor es la solubilidad de los gases ( $\text{NO}_2$ ) en los líquidos ( $\text{H}_2\text{O}$ ).
- La reacción de absorción (4.3) es exotérmica, con lo que una disminución de temperatura favorece la reacción.



-La oxidación del óxido nítrico producido, que se lleva a cabo en la columna de absorción, también se ve favorecida por la disminución de temperatura.

La velocidad de la absorción física aumenta con la presión, y el equilibrio se desplaza favorablemente hacia concentraciones superiores de ácido nítrico.

*Blanqueo del ácido nítrico.*

El blanqueo consiste en la desorción de los óxidos de nitrógeno de color marrón-rojizo, con lo que el ácido amarillento se vuelve transparente y puede ser bombeado a los tanques de almacenamiento.

El ácido nítrico que sale del fondo de la torre C-104 entra en la torre de blanqueo C-108, donde se pone en contacto con la corriente de aire secundario procedente del E-126. De la torre de blanqueo sale hacia almacenamiento una disolución acuosa de ácido nítrico con una concentración de  $\text{HNO}_2$  muy baja ( $\cong 150$  ppm). La corriente de aire secundario sale por la parte superior de la torre y entra en la columna de absorción C-104 por su fondo, con objeto de oxidar el óxido nítrico producido en la reacción de absorción del  $\text{NO}_2$ .

Las variables que afectan al blanqueo del ácido son el



caudal de aire secundario y la temperatura del ácido que entra a la torre de blanqueo ( $\approx 46^{\circ}\text{C}$ ). Esta torre es también de platos perforados, pero mucho más pequeña que la de absorción (8-10 platos). La desorción de los óxidos de nitrógeno se favorece con el aumento de la temperatura, por lo que si se aumenta la temperatura del ácido y el caudal de aire secundario, el rendimiento del blanqueo se elevará.

*Depuración de humos.*

Por la parte superior de la torre de absorción sale el gas residual, formado por  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_x$ . Contiene entre un 0.15-0.35% de  $\text{NO}_x$ , poseyendo por tanto un notable carácter contaminante. Este gas pasa por el separador de gotas C-105, que elimina las pequeñas cantidades de ácido o agua arrastradas, antes de calentarse en el E-109 (intercambio con los gases que salen de la turbina de expansión, mientras que en la UAN I se efectúa con el aire secundario), y, a continuación, en el E-103, con los gases procedentes del reactor. (En la UAN I es sucesivamente con el E-107 y el E-103). Cuando la temperatura de este gas es suficiente ( $460^{\circ}\text{C}$ ), se le adiciona un caudal controlado de propano gaseoso y se envía a un reactor catalítico de reducción de  $\text{NO}_x$  (Unidad Depuradora de Humos C-106). Esta reducción eleva aún más ( $\approx 680^{\circ}\text{C}$ ) la temperatura del gas residual, que es enviado a continuación a la turbina de expansión. A la salida de ésta,



y antes de ser evacuado por la chimenea, este gas cede calor en el E-109, precalentando los gases que salen de la torre de absorción.

La unidad depuradora, en una etapa, está provista en ambas Unidades de un catalizador constituido por una aleación de platino que forma un empaquetamiento compacto en forma de panal ("Honeycat" <sup>®</sup>, de Johnson Matthey). El propano reacciona con el dióxido de nitrógeno, oxígeno y óxido nítrico, según este orden, liberando calor. Las variables que afectan a este proceso son la cantidad de oxígeno presente en el gas residual (es el componente mayoritario) y la cantidad de propano usado.

Aunque a continuación se describen las condiciones usuales de operación en esta planta de alta presión, el detalle de las operaciones tratadas se ha reflejado en el capítulo cinco, sección 5.1., apartado 5.1.1..



CONDICIONES NORMALES DE OPERACION.

Tabla 4.4.  
Condiciones normales de operación. UAN I.

	Cantidad (kg/h)	T (°C)	P (kg/cm <sup>2</sup> g)
Aire desde compresor	58700	233	8.1
Aire al convertidor	52700	343	7.7
NH <sub>3</sub> al convertidor	3250	121	7.7
carga específica, kg NH <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> día		74460	
Mezcla de gases, % NH <sub>3</sub> (v/v)		9.20-9.30	
Condiciones reactor		925-930	7.5
Rendimiento medio, %		92	
Alimentac. condensado	3580	46	11.3
Agua refrig. C-104		43	
Gas cola a F. A. U. (*)	46300	500	6.0
Gas cola a turbina expansión	46500	680	6.0
Duración media ciclo, días			65-75
Pérdidas promedio de metales preciosos (brutas), mg/Tm HNO <sub>3</sub>			400

(\*) Unidad Depuradora de Humos.



Tabla 4.5.  
Condiciones normales de operación. UAN II.

	Cantidad (kg/h)	T (°C)	P (kg/cm <sup>2</sup> g)
Aire desde compresor	58675	233	8.1
Aire al convertidor	52730	330	7.9
NH <sub>3</sub> al convertidor	3245	121	7.7
carga específica, kg NH <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> día		74460	
Mezcla de gases, % NH <sub>3</sub> (v/v)		9.10-9.20	
Condiciones reactor		910-920	7.5
Rendimiento medio, %		92	
Alimentac. condensado	3580	46	11.3
Agua refrig. C-104		43	
Gas cola a F.A.U. (*)	46326	460	6.0
Gas cola a turbina expansión	46544	680	6.0
Duración media ciclo, días			65-75
Pérdidas promedio de metales preciosos (brutas), mg/Tm HNO <sub>3</sub>			400

(\*) Unidad Depuradora de Humos.





4.2.2.2. Características del reactor y especificaciones del sistema catalítico - recuperador.

*Características del reactor.*

En la **figura 4.3.** puede observarse el aspecto de la cestilla del reactor de amoníaco de la UAN II, abierto tras finalizar una campaña de producción de ácido nítrico. En la **figura 4.4.** se presenta una configuración esquemática de los paquetes catalítico y recuperador, válida para ambas Unidades. Tanto la **figura 4.4.**, como las **4.6.**, **4.7.**, **4.8.**, **4.9.**, **4.10.**, y **4.11.**, correspondientes a las plantas de presiones media y atmosférica, son perfiles no realizados a escala, donde por razones de claridad se ha expandido la parte que se desea destacar. En este sentido, las líneas verticales no deben interpretarse como paredes del reactor, sino como límites del perfil, por lo que no debe deducirse una proporción entre el diámetro del convertidor y la profundidad del lecho catalítico-recuperador.



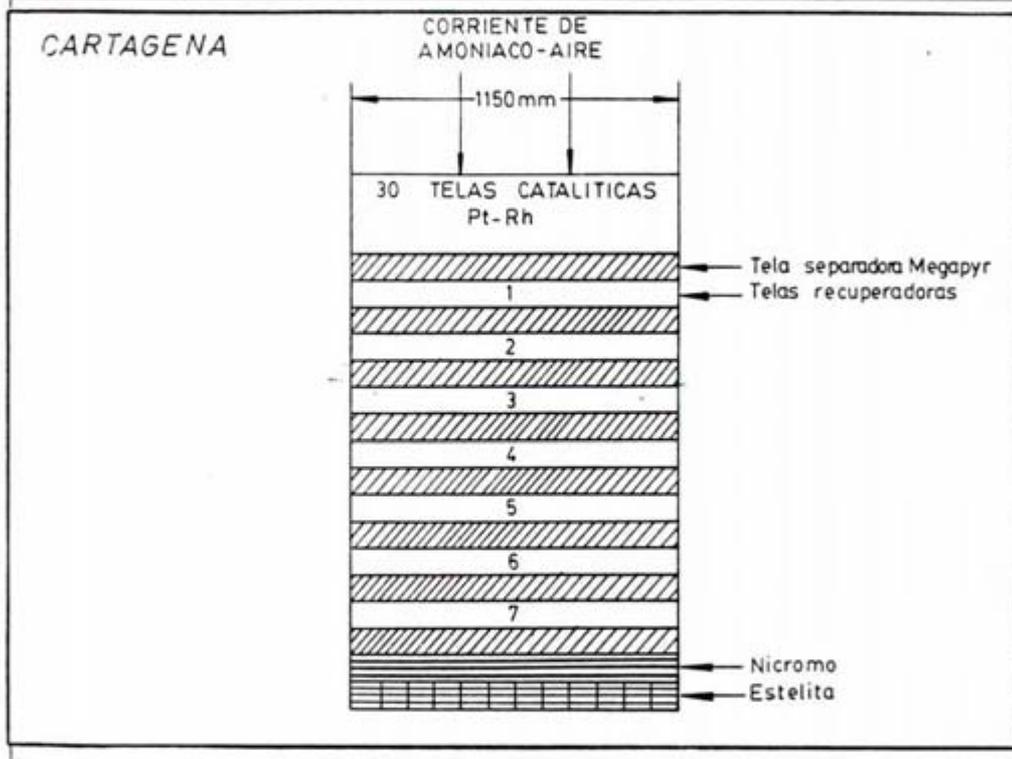
Figura 4.3.

Aspecto de la cestilla del reactor de la UAN II tras finalizar una campaña de producción de ácido nítrico.



Figura 4.4.

Configuración esquemática del sistema catalítico - recuperador para las dos Unidades de ácido nítrico. (Las proporciones no se ajustan a escala).



Especificaciones del catalizador y de las telas recuperadoras.  
Telas catalíticas de platino-rodio.

La Sociedad Española de Metales Preciosos, S.A. (SEMPSA),  
suministra catalizadores norma  $N_2$ , con las siguientes  
especificaciones:

Tabla 4.6.						
Tipos de catalizadores						
Tipos	Aleac. 5%	Pt-Rh 10%	$\phi$ hilo, mm.	tela	mallas/cm <sup>2</sup>	g/m <sup>2</sup>
N2 P5	x		0.060	e.p.	1024	410
N2 P10		x	0.060	e.p.	1024	400
N2 P10 S		x	0.076	e.p.	1000	630

e.p. - espina de pescado



**Tabla 4.7.**  
**Características químicas.**

<i>Pureza del Pt y Rh utilizados en la fabricación de las telas</i>		99.95%
<i>Contenido en Rh de las aleaciones</i>		± 0.05 %
<i>Impurezas en ppm (no críticas):</i>		
<i>Oro</i>		100
<i>Hierro</i>		450
<i>Níquel</i>		75
<i>Cobre</i>		100
<i>Plata</i>		75
<i>Resto de impurezas:</i>		
<i>Aluminio, silicio, magnesio, calcio</i>		100 ppm (total)
<i>Plomo, bismuto, antimonio, fósforo, azufre, arsénico</i>		no apreciables.



Según SEMPSA, el catalizador suministrado a ASUR está tejido con hilos de 76.2  $\mu\text{m}$  de diámetro, conteniendo 1000 mallas/ $\text{cm}^2$ , y su composición química es Pt-Rh(10).

Estas características geométricas producen una luz de malla de 240  $\mu\text{m}$ , una distancia entre centros de hilos consecutivos de 316.2  $\mu\text{m}$  y una fracción de superficie libre al paso del gas de 0.5761  $\text{m}^2/\text{m}^2$ .

Las telas catalíticas suministradas por METALOR, distribuidor en España de ENGELHARD CORPORATION, presentan las mismas características que las de SEMPSA.

El catalizador se estructura en forma de un paquete de 30 telas, en grupos de tres soldadas en su periferia, con un diámetro de 1210 mm y con un peso aproximado de 2150 g/tela.

En los convertidores, el área de la superficie en donde se coloca el catalizador, es la de un círculo perpendicular al flujo del gas, con los siguientes diámetros:

UAN I            1164 mm

UAN II           1154 mm



Tabla 4.8.  
Tolerancias

<i>Diámetro del hilo</i>	$\pm 0.003$ mm.
<i>Mallas/cm<sup>2</sup></i>	$\pm 5\%$
<i>Peso telas /m<sup>2</sup></i>	$\pm 5\%$
<i>Diámetro exterior tela</i>	$\pm 5$ mm.

**Telas recuperadoras con base paladio.**

Se han analizado dos tipos de sistemas recuperadores suministrados por las compañías *SEMPSA* y *METALOR*. En la **tabla 4.9.** se han reflejado las características oficialmente conocidas de ambos tipos de telas. Como puede observarse, la información es mucho más escasa que la ofrecida para las telas catalíticas. Esto es debido a que las últimas deben responder internacionalmente a las normas citadas en la **tabla 4.6.**, mientras que el secreto de las patentes ampara a los fabricantes de paquetes recuperadores. Sin embargo, en esta memoria se ha realizado una caracterización completa de las telas recuperadoras nuevas, recogida en el capítulo cinco, sección 5.1., apartado 5.1.3., subapartado 5.1.3.1..



**Tabla 4.9.**  
**Parámetros conocidos de las telas recuperadoras.**

Comp.	Tipo tela	$\phi$ tela, mm	$\phi$ hilo, mm	luz malla, mm
SEMPSA	Base Pd Pd-R-3	1150	0.17	0.6
	Pd-R-2	1150	0.10	0.2
METALOR	Base Pd Iguales	1174	tipo 1627	

Las telas de paladio se separan unas de otras por una tela gruesa de acero inoxidable austenítico de MEGAPYR, Fe(73)-Cr+Fe(22)-Al(5). Las características geométricas del MEGAPYR para los dos tipos de paquetes recuperadores se recogen en la **tabla 4.10.**



Tabla 4.10.				
Características de las telas separadoras de MEGAPYR.				
	$\phi$ tela, mm	$\phi$ hilo, mm	luz malla, mm	peso, kg/tela
METALOR tipo I <sup>(*)</sup>	1174	0.3	1	1.55
METALOR tipo II	1210	0.3	1	1.55
SEMPSA	----	0.3	1.2	1.11
peso paquete Metalor, kg.			14.8	
(*) El MEGAPYR de METALOR alterna los dos tipos de telas, siendo la primera y la última las de mayor diámetro.				

La base del quemador incluye una tela de *NICROMO*, y exactamente por debajo de ella un soporte de *ESTELITA*. Sus especificaciones respectivas se observan en la **tabla 4.11..**



Tabla 4.11.

Especificaciones de los soportes del sistema cat.-recup.

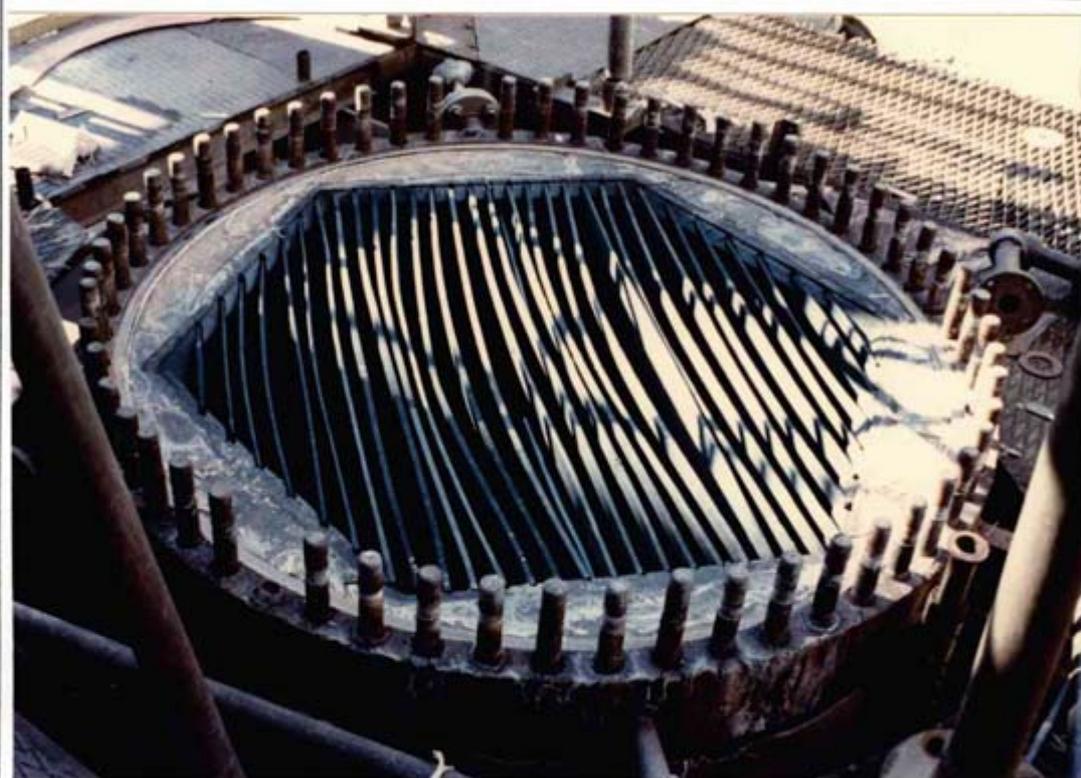
<i>NICROMO</i>	Material refractario Ni (70-80)-Cr (20)-Mn (1-3) $\phi$ de rejilla: 1185 mm. $\phi$ hilo: 0.267 mm . Luz malla : 0.635 mm.
<i>ESTELITA</i>	Aleación compuesta por Co (45)-Cr (32)-W (17)-Fe (1.5)-Si (1.5)-C(<2.7). Dureza Rockwell: 68 <sup>0</sup>

En la **figura 4.5.** puede observarse la misma cestilla mostrada en la **figura 4.3.**, de la que se han extraído los paquetes catalítico y recuperador y la tela de *NICROMO*, dejando al descubierto las barras de *ESTELITA*.



Figura 4.5.

Cestilla del reactor de la UAN II, mostrando el aspecto de las barras de ESTELITA.



#### 4.2.3. Plantas de media presión.

En los procesos de media presión la temperatura del catalizador es del orden de 800-850<sup>0</sup>C para obtener buenas conversiones. Gracias a esta temperatura relativamente baja, puede evitarse la instalación de un precalentador de aire, con la consiguiente economía; todo esto, unido a una baja velocidad superficial de los gases en el reactor, permite conseguir unas pérdidas de catalizador moderadas ( $\approx 110$  mg Pt/Tm HNO<sub>3</sub> 100%).

Los convertidores de amoniaco, cuyo número depende de la capacidad de la planta, suelen ir provistos en su parte baja de una caldera de vapor tipo La Mont que consta de dos secciones: la inferior es un verdadero economizador donde se produce vapor mediante circulación forzada con agua, y la superior es el recalentador del vapor producido (que puede alcanzar los 30 kg/cm<sup>2</sup>g) y que suele ser más que suficiente para accionar el compresor. Una vez cada tres o cuatro meses suele detenerse la planta para proceder a la reposición de telas de platino-rodio y al lavado de las restantes con ácido clorhídrico.

Al operar a presiones de 4 ó 5 kg/cm<sup>2</sup>, el punto de ebullición del amoniaco es inferior a 20<sup>0</sup>C, por lo que puede



evaporarse con la misma agua de refrigeración de la torre de oxidación-absorción resultando una economía adicional.

Se han estudiado los dos tipos de plantas existentes con oxidación a media presión, los cuales se diferencian en la presión a la que tiene lugar la absorción de los gases nitrosos (media o alta).

4.2.3.1. Procesos con oxidación a media presión y absorción a alta presión.

Se ha seleccionado en este subapartado la factoría que ENFERSA posee en Puerto de Sagunto (Valencia). La capacidad de la planta es de 750 Tm/día como ácido del 100%, produciéndose con una concentración del 60%. El diseño se basa en el proceso **ESPINDESA/GRANDE PAROISSE** de doble presión, de modo que la combustión tiene lugar a media presión ( $4.18 \text{ kg/cm}^2$ ) y la absorción de óxidos de nitrógeno a alta presión (sobre  $9 \text{ kg/cm}^2$ ); *"ECN nitric acid supplement" (1970)*. El consumo promedio de metales preciosos está comprendido entre 120-130 mg (Pt+Rh)/Tm  $\text{HNO}_3$  (100%), (pérdida bruta). Las etapas del proceso de fabricación, así como un diagrama simplificado del mismo, se han recogido en la bibliografía, *"En marcha la fábrica de fertilizantes de Sagunto" (1989)*.



**Condiciones medias de operación para la campaña estudiada.**

**Tecnológicas**

Duración de la campaña catalítica, días: 90

(23.09.89/06.12.89)

Consumo específico de amoníaco, kg/Tm  $\text{HNO}_3$ : 281

Carga específica del reactor,  $\text{kg NH}_3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ : 10973

Flujo másico total de gas, kg/h: 156500

Presión de oxidación:  $3.06 \text{ kg/cm}^2 \text{g}$

Temperaturas entrada/salida del reactor,  $^\circ\text{C}$ : 185/870

Rendimiento medio en combustión, % : 96

Porcentaje de amoníaco alimentado, % (v/v): 10.2

**Metales preciosos**

Peso de Pt-Rh nuevo montado (total), g: 59334.6

Peso de Pt-Rh nuevo montado (cada tela), g /Peso chatarra retirado, g / Porcentaje de pérdida sobre peso inicial:

**Telas SEMPSA:** 1<sup>a</sup>: 7465/6349.6/14.94

2<sup>a</sup>: 7431.7/6279.4/15.51

3<sup>a</sup>: 7518.2/6232.8/17.10

4<sup>a</sup>: 7479.1/6228.4/16.72

**Telas METALOR:** 5<sup>a</sup>: 7429.5/6381.6/14.10

6<sup>a</sup>: 7458.5/6535.1/12.38

7<sup>a</sup>: 7415.8/6627.1/10.64

8<sup>a</sup>: 7136.8/6525.2/8.57

Peso de Pt-Rh recuperado (chatarra bruta), g: 51196.57

Porcentaje de pérdida bruta sobre Pt-Rh nuevo montado: 13.72



% pérdida de una tela sobre peso inicial medio: 13.75

Incidencias de la operación:

- Buen aspecto exterior del paquete catalítico.
- No existe ningún foco de contaminación en el entorno de la factoría y tampoco se ha detectado ninguna fuente contaminante específica en la campaña tratada.

#### **Características del reactor.**

La mezcla amoniaco-aire, previamente homogeneizada en un mezclador, y a una temperatura aproximada de 206<sup>0</sup>C, entra en el reactor, distribuyéndose uniformemente sobre el catalizador, debido a las chapas perforadas dispuestas a tal fin. El reactor dispone de un distribuidor de hidrógeno que se utiliza para el encendido de las telas catalíticas y se apaga en cuanto se inicia la reacción. La temperatura del gas se eleva durante la misma hasta 865<sup>0</sup>C, y el rendimiento a óxido nítrico es aproximadamente del 97%.

La disposición de los paquetes catalítico y recuperador puede apreciarse en la **figura 4.6.** Las muestras fueron tomadas en el cuadrante suroeste del reactor, a unos 10 cm del borde del paquete.



Especificaciones del catalizador y de las telas recuperadoras.

Telas catalíticas de platino-rodio.

El reactor va equipado con ocho telas de catalizador de Pt-Rh(10) con las siguientes características:

diámetro externo / interno, mm	4860/4840
diámetro del hilo, mm	0.06
mallas/cm <sup>2</sup>	1024

Telas recuperadoras con base paladio.

Suministradas por SEMPSA, con redes separadoras de MEGAPYR.

Nº telas: 3 (1 gruesa y 2 finas)

Composición: Base Pd (95)

Peso (gruesa/fina), kg: 9/7

Porcentaje esperado de recuperación de platino: 75-80  
(respecto al perdido bruto)

Características geométricas:

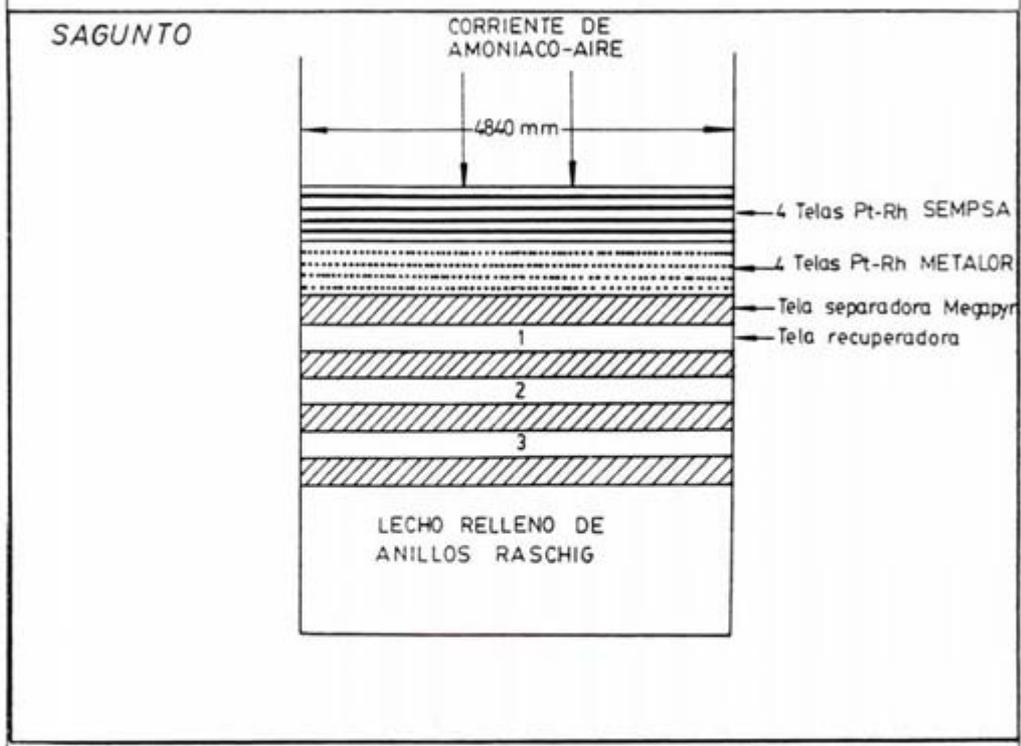
Diámetro de una tela, mm: 4730

	$\phi$ hilo, mm	mallas/cm <sup>2</sup>	densidad, g/m <sup>2</sup>
tela gruesa	0.09	1000	512
tela fina	0.08	1024	400
MEGAPYR	0.35	49	950



Figura 4.6.

Configuración esquemática del sistema catalítico - recuperador en la planta de Sagunto. (Las proporciones no se ajustan a escala).



4.2.3.2. Procesos con oxidación y absorción a media presión.

El segundo tipo de planta es de monopresión media, tal como trabajan las factorías de *ENFERSA (Avilés, Asturias)* y *FESA (La Felguera, Asturias, y Tablada, Sevilla)*.

**Planta de Avilés.**

El diseño se basa en el proceso **UHDE** de media presión. La capacidad de la planta es de unas 500 Tm/día como ácido del 100%, produciéndose con una concentración del 56% en peso. La planta consta de dos líneas independientes de alimentación de amoniaco y aire, cada una de las cuales abastece a dos quemadores. Además de los filtros independientes de amoniaco y aire para cada línea, tras cada mezclador se sitúa un filtro de gas mixto que purifica la mezcla gaseosa que entra a cada par de reactores. Este filtro está integrado por unos tubos cerámicos de 110 cm de longitud y 8 cm de diámetro interior, cuyo desgaste origina un polvillo contaminante.

El consumo promedio de metales preciosos oscila en torno a 180 mg (Pt+Rh)/Tm  $\text{HNO}_3$  (100%) (pérdida bruta). La recuperación promedio conseguida con el paquete de captación oscila en torno al 70% de estas pérdidas.



**Condiciones medias de operación.**

**Tecnológicas.**

Caudal de gases:

Aire al convertidor, kg/h:	26160
Amoniaco al convertidor, kg/h:	1850
Acido nítrico producido, kg/h:	6250
Consumo específico de amoniaco, kg/Tm HNO <sub>3</sub> :	300
Carga específica del reactor, kg NH <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> *día:	11368
Flujo másico total de gas, kg/h:	28010
Presión de operación, kg/cm <sup>2</sup> g:	3.16
Temperatura del reactor, °C:	880
Rendimiento medio en combustión, %:	96.2
Porcentaje de amoniaco alimentado, % (v/v):	10.70

En esta factoría se han muestreado tres campañas, cuyos datos se adjuntan a continuación.

**Primera campaña:**

Duración, días: 100 (20.11.88/28.02.89)

Acido nítrico producido, Tm (100%): 12500

Número de telas catalíticas/recuperadoras: 6/3

Tipo de las telas: METALOR/METALOR

*Metales preciosos:*

Peso de Pt-Rh nuevo montado (total), g: 14416.30



*Condiciones experimentales / Media presión*

Peso de Pt-Rh nuevo montado (cada tela), g: 2640 ± 50  
Peso de Pt-Rh total recuperado (chatarra), g: 11932.00  
Pérdida bruta total sobre Pt-Rh nuevo montado, % : 17.23  
Peso de telas recuperadoras inicial/final, g:  
1ª: 1905.7/2517.0 (tipo grueso)  
2ª: 1914.0/2234.0 (tipo grueso)  
3ª: 1559.0/1793.0 (tipo fino)  
% aumento de peso respecto al peso inicial:  
1ª: 32.00  
2ª: 16.72  
3ª: 15.00

**Segunda campaña:**

Duración, días: 119 (01.03.89/19.06.89)  
Acido nítrico producido, Tm (100%): 15015  
Número de telas catalíticas/recuperadoras: 6/3  
Tipo de las telas: SEMPSA/SEMPSA

*Metales preciosos:*

Peso de Pt-Rh nuevo montado (total), g: 14909.40  
Peso de Pt-Rh nuevo montado (cada tela) ,g: 2640 ± 50  
Peso de Pt-Rh total recuperado (chatarra), g: 11730.00  
Pérdida bruta total sobre Pt-Rh nuevo montado, %: 21.32  
Peso telas recuperadoras inicial / final, g:  
1ª: 1947.7/2777.0 (tipo grueso)  
2ª: 1944.6/2346.0 (tipo grueso)



3<sup>a</sup>: 1563.0/1828.0 (tipo fino)

% aumento de peso respecto al peso inicial:

1<sup>a</sup>: 42.58

2<sup>a</sup>: 20.64

3<sup>a</sup>: 16.95

**Tercera campaña:**

Duración, días: 87 (20.09.89/15.12.89)

Acido nítrico producido, Tm (100%): 11929

Número de telas catalíticas/recuperadoras: 8/3

Tipo de las telas: METALOR/METALOR.

*Metales preciosos:*

Peso de Pt-Rh nuevo montado (total), g: 15436.00

Peso de Pt-Rh nuevo montado (cada tela) ,g: 2640 ± 50

Peso de Pt-Rh total recuperado (chatarra), g: 13225.00

Pérdida bruta total sobre Pt-Rh nuevo montado, %: 14.32

Peso telas recuperadoras inicial / final, g:

1<sup>a</sup>: 2763.6/3308.0 (tipo grueso)

2<sup>a</sup>: 1591.5/1842.0 (tipo grueso)

3<sup>a</sup>: 877.4/948.0 (tipo fino)

% aumento de peso respecto al peso inicial:

1<sup>a</sup>: 19.70

2<sup>a</sup>: 15.74

3<sup>a</sup>: 8.05



Incidencias de las operaciones:

-No hubo incidentes especiales. Fabricación continuada, con alguna parada ocasional.

-La materia contaminante cercana a la entrada de aire de proceso es la siguiente:

Humos de HCl procedentes del almacenamiento del ácido en la depuradora.

Polvo procedente de una fábrica de tratamiento de caliza que hay en las proximidades.

#### **Características del reactor.**

El montaje de los paquetes catalítico y recuperador puede observarse en la **figura 4.7.** Las muestras se tomaron, para las tres campañas, en el cuadrante suroeste, a unos 80 cm del centro del paquete, para ambos paquetes.

#### **Especificaciones del catalizador y de las telas recuperadoras.**

##### **Telas catalíticas de platino-rodio.**

Composición química: Pt-Rh(10)

Diámetro externo/interno, mm: 2300/2230

Diámetro del hilo, mm: 0.072

Mallas/cm<sup>2</sup>: 1024

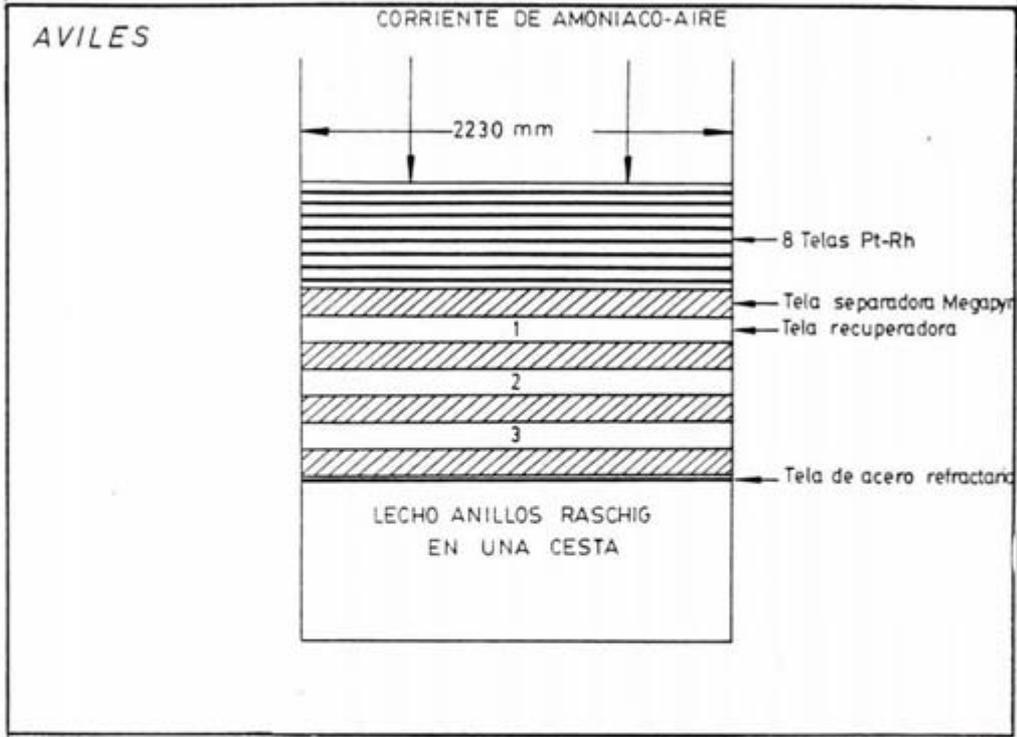
##### **Telas recuperadoras con base paladio.**

Composición: Base Pd (95)



Figura 4.7.

Configuración esquemática del sistema catalítico - recuperador en la planta de Avilés. (Las proporciones no se ajustan a escala).



**Planta de La Felguera.**

El diseño de la planta está basado en el proceso FAUSER-MONTEDISON de media presión, "ECN nitric acid supplement" (1970). La producción media es de 75 Tm  $\text{HNO}_3$  (100%)/día, con una concentración del 53% en peso. El consumo promedio de metales preciosos oscila entre 60-80 mg (Pt+Rh) / Tm  $\text{HNO}_3$  (100%) (pérdida bruta).

**Condiciones medias de operación para la campaña estudiada.**

**Tecnológicas.**

Duración de la campaña, días :	120 (27.10.88/02.03.89)
Consumo específico de amoníaco, kg/Tm $\text{HNO}_3$ :	295
Carga específica del reactor, kg $\text{NH}_3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ :	5293
Flujo másico total de gas, kg/h:	15000
Presión de operación, kg/cm <sup>2</sup> g:	2.38
Temperaturas entrada/salida del reactor, °C:	115/820
Rendimiento medio en combustión, %:	96
Porcentaje de amoníaco alimentado, % (v/v):	10.8

**Metales preciosos.**

Peso de Pt-Rh nuevo montado (total), g:	5289
Peso de Pt-Rh nuevo montado (cada tela), g / Peso retirado, g / Porcentaje de pérdida sobre peso inicial:	
1 <sup>a</sup> :	1778.4/1483.4/16.59
2 <sup>a</sup> :	1753.9/1551.7/11.53



3ª: 1756.7/1607.0/8.52

Polvo recogido, g: 38.9

Peso de Pt-Rh recuperado (chatarra bruta), g:4681.0

Porcentaje de pérdida bruta sobre Pt-Rh nuevo montado: 11.50

Incidencias de la operación:

-Doce paradas

-No hubo reparaciones de las telas.

-El principal foco de contaminación en las proximidades de la planta es una central térmica que quema carbones de baja calidad, con emisión de cenizas y  $\text{SO}_2$ .

#### **Características del reactor y especificaciones del catalizador.**

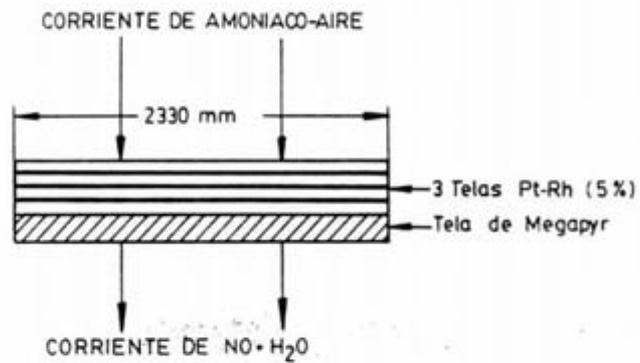
El paquete catalítico, suministrado por SEMPSA, consta de tres telas de Pt-Rh(5), de 2330 mm de diámetro efectivo. Están tejidas con hilo de 0.06 mm de diámetro y 1024 mallas/cm<sup>2</sup>. Se colocan una sobre otra, sin separación, y soportadas en conjunto por una tela de MEGAPYR. Todo el paquete se sujeta entre dos bridas del reactor, **figura 4.8.** No existe paquete de telas de recuperación. Las muestras se tomaron a una distancia aproximada de 1/3 del centro del paquete.



Figura 4.8.

Configuración esquemática del paquete catalítico en la planta de La Felguera. (Las proporciones no se ajustan a escala).

LA FELGUERA



### Planta de Tablada.

La planta de ácido nítrico de Tablada produce 300 Tm/día reales de producción (en ácido del 100%), oscilando la concentración del ácido producto entre el 50 y el 55% en peso. El consumo promedio de metales preciosos oscila en torno a 100-110 mg (Pt+Rh) / Tm HNO<sub>3</sub>(100%) (pérdida bruta).

En la bibliografía, *Tristán Flores (1984)*, se encuentra el diagrama de flujo de proceso, junto con una breve descripción del mismo.

### Condiciones medias de operación.

#### Tecnológicas.

Duración de la campaña, días : 120 (17.05.89/14.10.89)

(dividida en dos tramos de 45 y 75 días).

Consumo específico de amoníaco, kg/Tm HNO <sub>3</sub> :	276
Carga específica del reactor, kg NH <sub>3</sub> /m <sup>2</sup> * día:	11500
Presión de operación, kg/cm <sup>2</sup> g:	3.85
Temperatura mezcla de alimentación al reactor, °C:	120
Temperatura de operación, °C:	790-800
Rendimiento medio en combustión, %:	95-96
Porcentaje de amoníaco alimentado, % (v/v):	10.8
Acido nítrico producido, Tm:	35500
Producción ácido, Tm/día:	300



*Metales preciosos.*

Peso de Pt-Rh(10) nuevo montado (total), g: 13650

Peso de Pt-Rh(5) nuevo montado (total), g: 6150

Se colocaron dos telas recuperadoras de base paladio al iniciar el segundo tramo del ciclo, con las siguientes características:

Tela de base Pd(95), tipo 2 (grueso): 2700 g

Tela de base Pd(95), tipo 2 (grueso): 3500 g

Pérdida bruta de Pt-Rh al final de la campaña, g: 3727.5.

% de pérdida bruta respecto al Pt-Rh inicial: 18.82

Recuperación de Pt-Rh media en la planta, %: 50-60

Pérdida media de Pd, respecto al Pt captado, %:  $\leq 50$

Incidencias de la operación:

-Una parada general programada durante el mes de Julio.

**Características del reactor.**

El montaje de los paquetes catalítico y recuperador puede observarse en la **figura 4.9.** Las muestras se tomaron a 1 metro de distancia de la periferia del reactor, para ambos paquetes.



Especificaciones del catalizador y de las telas recuperadoras.

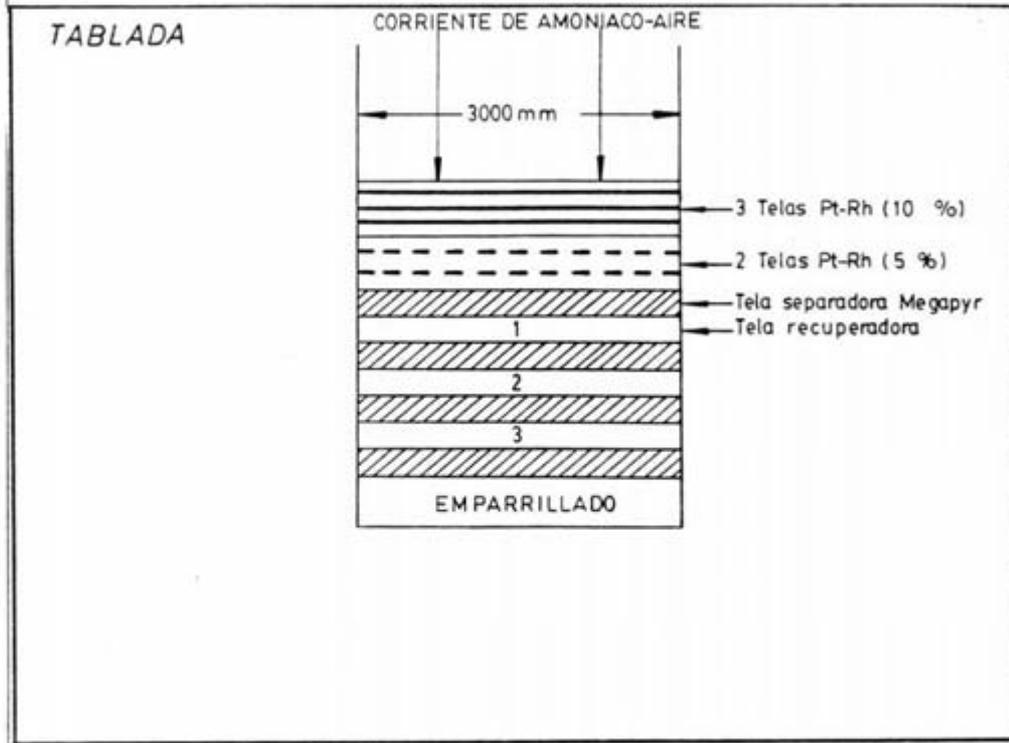
Mallas/cm<sup>2</sup>: 1024

	diámetro hilo, mm	densidad, g/m <sup>2</sup>
Pt-Rh(10)	0.076	600
Pt-Rh(5)	0.060	500
Tela base Pd(95) tipo 1	0.060	350
Tela base Pd(95) tipo 2	0.076	500



Figura 4.9.

Configuración esquemática del sistema catalítico - recuperador en la planta de Tablada. (Las proporciones no se ajustan a escala).



4.2.4. Plantas de presión atmosférica.

Se han estudiado dos plantas de presión doble, atmosférica en la oxidación y media en la absorción, correspondientes a las factorías de ENFERSA en Puertollano (Ciudad Real) y NICAS en Valladolid.

Planta de Puertollano.

Responde al proceso PINTSCH-BAMAG, "ECN nitric acid supplement" (1970). Esta planta consta de dos Unidades de producción, cuyas características técnicas se han reflejado en la tabla 4.12..

Tabla 4.12.		
Características de las dos Unidades de Producción de la planta de ácido nítrico de Puertollano.		
	Unidad 1	Unidad 2
N <sup>o</sup> reactores	4	1
N <sup>o</sup> telas catal./recup. (por reactor)	3/0	7/3
Tm HNO <sub>3</sub> /día, diseño	61.7	325
Tm HNO <sub>3</sub> /día, actuales	70.0	360
Presión oxidac./absorción (kg/cm <sup>2</sup> g)	-0.002/2.35	4/3.7
¿Existe sistema recuperador?	No	Sí



**Condiciones medias de operación para la campaña estudiada.**

Las muestras se tomaron de la Unidad 1.

**Tecnológicas.**

Duración de la campaña, días: 218 (07.03.89/06.02.90)

Consumo específico de amoníaco, kg/Tm  $\text{HNO}_3$ : 287

Carga específica del reactor, kg  $\text{NH}_3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ : 2481

Flujo másico total de gas, kg/h: 3017

Temperaturas entrada/salida del reactor,  $^{\circ}\text{C}$ : 25/750

Rendimiento medio en combustión, %: 96.4

Porcentaje de amoníaco alimentado, % (v/v): 11.2

**Metales preciosos.**

Peso de Pt-Rh nuevo montado (total), g: 2753.4

Peso de Pt-Rh nuevo montado (cada tela), g:

1<sup>a</sup>: 922.1

2<sup>a</sup>: 902.5

3<sup>a</sup>: 924.8

Peso de Pt-Rh recuperado (chatarra bruta y polvo aspirado),

g: 2675

Porcentaje de pérdida bruta sobre Pt-Rh nuevo montado: 2.85

**Incidencias de la operación:**

-Tres paradas por averías en equipos.

-El paquete catalítico presentó una rotura en la tela superior de  $\approx 10$  cm en el cuadrante suroeste.

-Los principales focos de emisión de contaminantes en el



entorno de la factoría se refieren a los procedentes de la refinería y central térmica de REPSOL, hornos y calderas de la planta de amoniaco y emisiones de las plantas de urea y nitrato amónico.

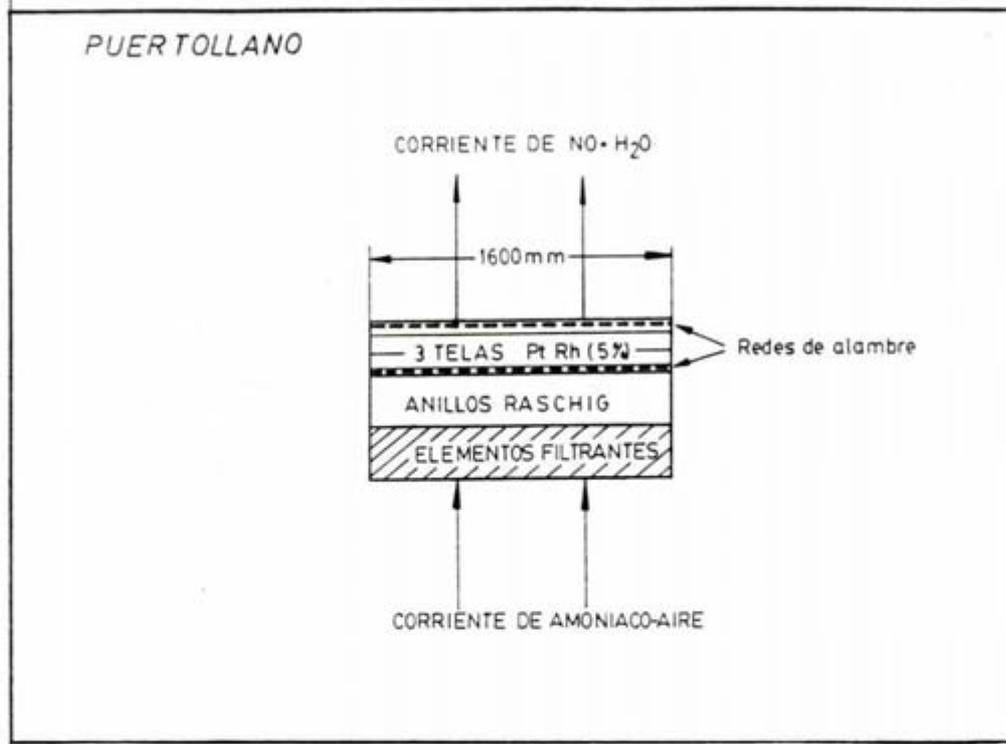
#### Características del reactor y especificaciones del catalizador.

El paquete catalítico está suministrado por SEMPSA y consta de tres telas de Pt-Rh(5), de 1600 mm de diámetro efectivo. Están tejidas con hilo de 0.06 mm de diámetro y 1024 mallas/cm<sup>2</sup>. Se colocan una sobre otra, sin separación, y todo el paquete se interpone entre dos redes de alambre de 2mm de diámetro de hilo y luz de malla de 200 mm. La disposición esquemática de dicho paquete se ha reflejado en la **figura 4.11.** Las muestras se tomaron aproximadamente en el centro del paquete. No existe sistema de telas de captación. El consumo promedio de metales preciosos oscila en torno a 21 mg (Pt+Rh) / Tm HNO<sub>3</sub>(100%) (pérdida bruta).



Figura 4.10.

Configuración esquemática del sistema catalítico de la planta de Puertollano. (Las proporciones no se ajustan a escala).



**Planta de Valladolid.**

La factoría posee dos plantas de producción de ácido nítrico, diseñadas según el proceso **KULHMAN**, *Marzo Rodrigo y Marzo Rodrigo (1974)*, "Acido nítrico. II. Tecnología". En una de ellas operan seis reactores, y en la otra, dos, numerándose en orden sucesivo. El cambio de telas catalíticas es alternativo, de modo que la producción es continua. Las muestras analizadas en la presente memoria corresponden al quemador n<sup>o</sup> 8. Esta planta, al igual que la de Puertollano, no posee sistema recuperador. Las pérdidas de metales preciosos oscilan en torno a 90 mg (Pt+Rh)/Tm HNO<sub>3</sub> 100%. La planta con los reactores 7 y 8 produce unas 200 Tm/día de ácido nítrico al 60% en peso.

**Condiciones medias de operación para la campaña estudiada.**

**Tecnológicas.**

Duración de la campaña, días: 110 (29.09.89/16.01.90)

Consumo específico de amoníaco, kg/Tm HNO<sub>3</sub>: 281

Carga específica del reactor, kg NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup> \* día: 3594

Flujo másico total de gas, kg/h: (\*) 12200

Presión (oxidación/absorción), kg/cm<sup>2</sup>g: 0/3.15

Temperaturas entrada/salida del reactor, °C: 140/850

Rendimiento medio en combustión, %: 96

Porcentaje de amoníaco alimentado, (v/v): 13



(\*) toda la planta

*Metales preciosos:*

Peso de Pt-Rh nuevo montado, g: 8483.8

Peso de Pt-Rh recuperado (chatarra), g: 7650

Porcentaje de pérdida bruta sobre Pt-Rh nuevo montado: 9.8

Incidencias de la operación :

-Dos paradas. ( $\cong$  48 horas).

-Aspecto normal del paquete, con pequeñas roturas en la tela superior.

-Posibles fuentes de contaminación :

Los principales contaminantes son :  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , en cuanto a compuestos gaseosos. En el polvo ambiental puede haber:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , fosfatos. En los alrededores hay una fábrica de reprocesamiento y recuperación de chatarra de aluminio, y una azucarera a unos 2 km de distancia de la factoría.

#### **Características del reactor y especificaciones del catalizador.**

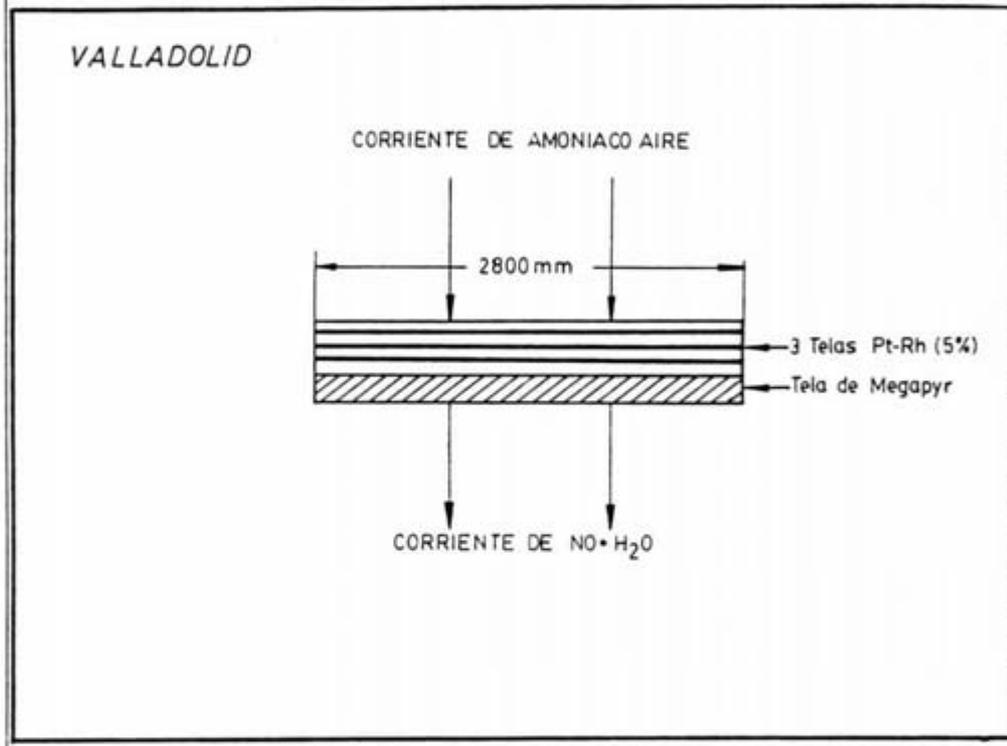
Diámetro interior útil, mm: 2800.

El paquete catalítico consta de tres telas de Pt-Rh(5) tipo SEMPSA. Las muestras se tomaron en la vertical del hemisferio sur del paquete, a 50 cm del borde del reactor. El esquema del mismo se adjunta en la **figura 4.11.**



Figura 4.11.

Configuración esquemática del sistema catalítico de la planta de Valladolid. (Las proporciones no se ajustan a escala).



#### 4.3. Técnicas utilizadas.

4.3.1. Microscopía electrónica de barrido. Análisis por energía dispersiva de rayos X. (SEM/EDX).

Cuando se hace llegar a una muestra un haz de electrones procedentes de la emisión de un filamento metálico acelerados por una diferencia de potencial, y focalizados por un sistema de lentes electromagnéticas, estos electrones interactúan con la muestra, (unos son absorbidos y otros sufren interacciones elásticas e inelásticas) y como consecuencia, parte de la energía se emplea en excitar dicha muestra con la consiguiente emisión de energía radiante, *Goldstein y cols. (1981) y Heinrich (1981)*.

La detección de los electrones secundarios permite el estudio de la morfología de la muestra, mientras que la detección de la radiación de rayos X producida permite el análisis elemental de la misma. Así, mediante la combinación de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) se puede:

-llevar a cabo la observación morfológica de la superficie catalítica.

-hacer el análisis cuali y cuantitativo de los elementos presentes en dicha superficie.



4.3.1.1. Estudio de la morfología.

Los electrones secundarios se originan de los electrones primarios (haz incidente), después de haber sufrido abundante 'scattering' inelástico. Consecuentemente poseen una baja energía cinética ( $\approx 50$  eV), y proceden de los estratos más externos de la muestra. Su emisión depende principalmente de la topografía de dicha muestra, y por lo tanto, la imagen obtenida con ellos contiene casi exclusivamente información morfológica.

En estas circunstancias, el haz de electrones incidente es desviado por dos lentes barriendo un área en sincronismo con el barrido de un osciloscopio. Los electrones detectados son convertidos en una corriente eléctrica que se utiliza para modular la rejilla del osciloscopio. Las características de la imagen obtenida son muy parecidas a las de la visión normal, de modo que poseen una fácil interpretación. Comparada con otro tipo de microscopía ofrece las ventajas de una gran profundidad de foco, gran resolución, (intermedia entre la microscopía óptica y la electrónica de transmisión), facilidad en la preparación de muestras y posibilidad de procesar la señal antes de formar la imagen, o bien digitalizarla y archivarla para un proceso posterior. Las posibilidades de poder barrer un área, línea o punto, constituyen una gran



ventaja, especialmente para el análisis químico, trazado de perfiles, etc.

#### 4.3.1.2. Análisis elemental.

Durante el bombardeo de la muestra, parte de la energía de los electrones incidentes se puede invertir en producir transiciones electrónicas de los niveles atómicos más profundos (capas K, L o M) a niveles más externos. Posteriormente se producirá la desexcitación de dichos electrones con la emisión de radiación electromagnética (rayos X) con la frecuencia característica de los átomos involucrados.

La radiación puede ser convenientemente detectada en un "detector semiconductor" constituido por un semiconductor de silicio tratado con impurezas de litio. Los fotones X invierten su energía en llevar electrones a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. El número de pares de electrones - hueco será tanto mayor cuanto mayor sea la energía del fotón X detectado. En el proceso de detección dichos pares de electrones - huecos se convierten en un pulso de potencial, de altura proporcional a la energía del fotón X que los produjo. Un procesador de pulsos se encarga de procesar cada pulso, archivándolo en el correspondiente canal



de energía asignado.

El espectro de rayos X obtenido se compone de un continuo y una serie de picos de energía característica de los átomos presentes en la muestra. La parte del espectro continuo se produce por la radiación emitida cuando los electrones son desviados de su trayectoria por la presencia de los núcleos atómicos cargados (*bremstrahlung* o radiación de frenado). Solamente los picos de energía característica son utilizados en los métodos convencionales de análisis cualitativo y cuantitativo.

#### 4.3.1.3. Artefactos, alcance del método y límite de detección.

En el espectro pueden aparecer tres tipos de picos que no pertenecen a la muestra:

1. Debidos a la presencia de elementos químicos en la cámara del portamuestras.
2. Debidos a un mal funcionamiento del procesador de pulsos.
3. Picos de escape, que se originan cuando un fotón X produce la ionización de un átomo de silicio del detector, y el consiguiente fotón X del silicio (1.74 keV) abandona el detector sin ser absorbido. En este caso, el fotón X original de energía  $E$  se detecta a una energía  $(E-1.74 \text{ keV})$ , y por lo tanto es necesaria la corrección de picos de escape como



primer paso del método de análisis.

Todos estos problemas son bien conocidos y eliminar estos artefactos no representa en la práctica ninguna dificultad.

En lo que respecta al alcance del método, la técnica se encuentra limitada por ciertas condiciones instrumentales, sobre todo en lo que respecta al detector, de manera que con la mayor parte de los equipos no pueden determinarse elementos de número atómico menor de diez.

El límite de detección viene influenciado por un gran número de factores, pero a nivel estimativo puede establecerse que la cantidad mínima de elemento que puede determinarse debe estar en una concentración de al menos 0.5%.

#### 4.3.1.4. Distribución de los elementos en la muestra.

Una de las ventajas del microscopio electrónico de barrido es que la formación de la imagen no es instantánea, sino secuencial punto a punto. Esto permite que la señal eléctrica originada en cualquier tipo de detector pueda ser sometida a algún proceso antes de ser utilizada en la formación de la imagen.

Mediante el procesador se pueden seleccionar, para formar



imagen, los pulsos con energía dentro de una banda determinada por pertenecer a un elemento cuya distribución interesa conocer. Al barrer un área o una línea, obtenemos la distribución de dicho elemento en el área o línea mediante 'mapping' o 'line profile', respectivamente.

De esta manera podemos obtener la aparente homogeneidad o heterogeneidad de la muestra con respecto a unos elementos determinados, y posteriormente identificar las especies químicas presentes mediante análisis locales. Si paralelamente tenemos la imagen obtenida mediante electrones secundarios, los efectos químicos pueden ser asociados a determinados rasgos morfológicos, con lo que se puede entender mejor el mecanismo del proceso que ha tenido lugar.

El microscopio electrónico de barrido utilizado, ubicado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, (C.S.I.C.), es un ISI DS-130 equipado con un detector de Si/Li y un procesador KEVEX 8000-II para el análisis por energía dispersiva de rayos X.



4.3.2. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X. (XPS/ESCA).

4.3.2.1. Fundamentos.

Cuando sobre un sólido se hace incidir un haz monocromático de rayos X se extraen electrones con una distribución muy amplia de energías cinéticas. La utilización de este fenómeno, que constituye la base del efecto fotoeléctrico, permite la detección de electrones con energías cinéticas discretas, puestos de manifiesto por la aparición de picos superpuestos sobre el fondo continuo de los espectros de XPS. Estos picos pueden asociarse con determinados elementos químicos presentes en la muestra analizada, y, usualmente, suelen referirse al átomo y nivel energético del que proceden, indicando el símbolo y el tipo de nivel, *Delgass y cols. (1979); Rodríguez y Munuera (1986) y Fierro (1989)*.

Una explicación elemental del origen de los picos que aparecen en el espectro puede realizarse basándose en la ecuación :

$$E_c = h\nu - E_e \quad (4.5)$$

que indica que al incidir la radiación electromagnética de energía  $h\nu$  sobre una determinada especie química, ésta puede perder un electrón de un nivel de energía de enlace  $E_e$ , el cual es extraído con una cierta energía cinética  $E_c$ . Teniendo



en cuenta el carácter discreto de los niveles de energía electrónicos en los átomos, la ecuación (4.5) permite establecer una relación directa entre la energía cinética de los electrones y la energía del nivel cuántico del cual son extraídos, *Delgass y cols. (1979)* y *Rodriguez y Munuera (1986)*.

La espectroscopía de XPS no sólo permite detectar los elementos presentes en un sólido, sino también su estado de oxidación y tipo de coordinación. Los "desplazamientos químicos" de las posiciones de los picos de un compuesto a otro, pueden llegar a ser de varios eV (generalmente 1 eV por cambio de una unidad en el estado de oxidación). El origen de estos "desplazamientos químicos" puede racionalizarse de forma simplificada en términos de un modelo de potencial, según el cual:

$$E_i = E_i^0 + K q_i + \sum_{i \neq j} q_j / r_{ij} \quad (4.6.)$$

donde  $E_i$  es la energía de enlace del nivel particular  $i$  del elemento analizado,  $E_i^0$  es una energía de referencia para ese nivel,  $q_i$  es la carga sobre el átomo  $i$ , mientras que el último término suma el potencial en el átomo  $i$  debido a los "cambios puntuales" de los átomos de su entorno  $j$ .



Esta expresión indica que la energía de los niveles electrónicos de un átomo se verá afectada tanto si varía la carga sobre el mismo como si hay modificaciones en su entorno. Estas variaciones afectan incluso a los niveles electrónicos profundos que, en un principio, podría considerarse que no participan directamente en el enlace químico, *Rodriguez y Munuera (1986)*.

#### 4.3.2.2. Cuantificación de los resultados.

Desde un punto de vista experimental, establecer la relación entre la energía cinética de los electrones extraídos y la "energía de enlace" requiere usar una radiación monocromática. Si bien no existen fuentes de rayos X que por sí mismas cumplan esta condición, hay elementos tales como el magnesio y el aluminio cuyas anchuras espectrales características presentan valores pequeños, de 0.70 y 0.85 eV para las líneas  $K_{\alpha}$  de energías 1253.6 y 1483.6 eV, respectivamente. Estos valores determinan el límite teórico de resolución en XPS, muy próximo en los instrumentos modernos al límite real debido a la gran perfección de los analizadores de electrones desarrollados, *Turner y Colton (1982)*.

La energía de los fotones X usados en los espectrómetros de XPS es de tal magnitud que, en principio, pueden extraer



electrones de un gran número de niveles cuánticos de los elementos. Afortunadamente, los espectros experimentales sólo presentan un número limitado de picos. Ello es debido a que de un elemento a otro, y dentro de un mismo elemento, la sección eficaz de absorción de los fotones incidentes es muy diferente para distintos niveles energéticos, presentando una variación periódica con el número atómico, *Rodríguez y Munuera (1986)*.

Desde un punto de vista práctico pueden deducirse dos consecuencias de este hecho: la primera, que un estudio cuantitativo de la composición de un sólido debe considerar tanto la intensidad de los picos (área de los mismos), como el valor del factor de intensidad del nivel energético correspondiente; la segunda, que habrá elementos de difícil detección, bien por tener factores de intensidad pequeños o por su escasa concentración en la muestra. En ambos casos sus picos podrían "perdersse" dentro del ruido aleatorio experimental de registro del espectro, lo que evitan los espectrómetros actuales haciendo acumulaciones sucesivas de espectros. De este modo se aumenta la relación señal/ruido del registro experimental y se facilita la determinación de los picos más débiles, *Rodríguez y Munuera (1986)*.

El carácter de técnica superficial del XPS (15 Å de resolución en profundidad) viene impuesto por el recorrido



libre medio de los electrones extraídos dentro de la matriz sólida examinada. Los fotoelectrones tienen una cierta probabilidad de chocar inelásticamente con los átomos o iones de la red, siendo sólo los electrones procedentes de las capas más superficiales los que, en la práctica, pueden salir del material sin perder su energía original y, por lo tanto, conservando la información sobre su nivel cuántico de procedencia. A medida que los átomos de origen sean más profundos, más probable será una colisión inelástica, perdiéndose entonces la posibilidad de extraer de estos átomos electrones que conserven su energía original. Para cuantificar este proceso debe considerarse el recorrido libre medio de los fotoelectrones dentro de la matriz sólida. Este recorrido experimenta una fuerte variación con la energía cinética del fotoelectrón, pero también depende del tipo de material, siendo orientativas cifras entre 0.5-2 nm en metales, 1.5-4 nm en óxidos y alrededor de 4-10 nm para polímeros. En todo caso, el recorrido libre medio puede resultar ilustrativo respecto al grosor de muestra examinado, ya que los electrones extraídos de capas profundas salen de la superficie habiendo perdido energía, mientras el número de aquellos que salen con su energía original disminuye exponencialmente respecto a la distancia del átomo del que proceden a la superficie, poniéndose claramente de manifiesto el carácter superficial de la técnica, *Rodríguez y Munuera (1986)*.



Las consideraciones anteriores son de especial importancia en determinaciones cuantitativas de la proporción de los elementos de una muestra, ya que, en el caso de que la distribución de éstos sea homogénea en profundidad, la intensidad de los picos será función del recorrido libre medio de los electrones respectivos que, a su vez, depende de la energía cinética que poseen. Para recorridos libres medios elevados el número de capas examinadas será mayor, mientras que disminuirá cuando éste sea pequeño. Estas ideas se pueden formalizar matemáticamente de una manera rigurosa, siendo posible conseguir una buena aproximación a la composición real de la muestra. Sin embargo, aunque se han desarrollado modelos cuantitativos muy precisos para muestras que presentan fenómenos de segregación con enriquecimiento superficial en algún elemento, *Kerkhof y Moulin (1979)* y *Turner y Colton (1982)*, en estos casos resulta mucho más conveniente emplear una técnica experimental alternativa conocida como "decapado por iones" (sputtering).

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X presentados en esta memoria fueron realizados en un espectrómetro *Leybold Heraeus LHS 10* ubicado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (C.S.I.C.). El equipo trabajó en un modo de  $\Delta E = \text{cte.}$ , con un analizador de electrones hemisférico conectado a una estación de datos. Se usó un ánodo de magnesio



( $h\nu=1253.6$  eV) como fuente de excitación. Las muestras se montaron en una varilla larga, colocada en una cámara de introducción, y desgasificadas a  $10^{-5}$  torr (1 torr=  $133.3$  Nm<sup>-2</sup>) antes de introducirse en la cámara principal de UHV. La presión dentro de la cámara de análisis turbobombada se mantuvo por debajo de  $6 \cdot 10^{-9}$  torr durante la adquisición de datos. Se barrió una región de interés de 20 eV de energía, con un paso de espectrómetro de 20 eV, escogida como un compromiso entre una buena resolución de la energía y tiempos aceptables de obtención de datos. Cada región espectral fue promediada en señal para obtener buenas relaciones señal/ruido. Aunque la carga de la superficie se observó en todas las muestras, las energías de enlace exactas (BE) se determinaron referenciando la carga con la línea adventicia C1s a 284.6 eV. La exactitud de esta referencia fue de 0.2 eV con respecto a la Au4f<sub>7/2</sub> a 83.8 eV. Para cálculos cuantitativos, las áreas de los picos Pt4f, Rh3d y Pd3d se calcularon asumiendo líneas gaussianas, definidas por su altura y anchura total en la mitad del máximo.



4.3.3. Espectroscopía de absorción atómica (AAS).

Para la realización de los análisis mediante esta técnica se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica de doble haz *Perkin Elmer 2380*, situado en el Departamento de Ingeniería Química, Sección de Cartagena, de la Universidad de Murcia.

En todos los casos, las muestras se sometieron a un ataque con agua regia, tras de lo cual se completaron las disoluciones hasta un volumen adecuado. De ellas se tomaron, en su caso, las alícuotas correspondientes para asegurar una respuesta lineal de cada elemento en el rango de trabajo del espectrofotómetro.



#### 4.3.4. Difracción de rayos X.

En algunos casos se han identificado las especies químicas cristalinas mediante difracción de rayos X por el método de polvo en un difractómetro *Philips PW 1710* ubicado en el Instituto de Química-Física Rocasolano (C.S.I.C.).



## **CAPITULO 5.-RESULTADOS Y DISCUSION**

### **5.1.-PLANTA DE ALTA PRESION**

### **5.2.-PLANTAS DE MEDIA PRESION Y DE PRESION ATMOSFERICA**

### **5.3.-ANALISIS COMPARATIVO DE LOS TRES TIPOS DE PLANTAS**



<b>5. RESULTADOS Y DISCUSION.</b>	<b>191</b>
<b>5.1. Planta de alta presión.</b>	<b>197</b>
5.1.1. Características de las operaciones analizadas.	197
5.1.2. Caracterización morfológica y química de las telas catalíticas.	205
5.1.2.1. Estudio de las telas activadas nuevas.	205
5.1.2.2. Estudio de las telas usadas.	217
5.1.2.3. Discusión.	242
5.1.3. Caracterización morfológica y química de las telas de aleación con base paladio.	254
5.1.3.1. Características generales.	254
5.1.3.2. Estudio de las telas nuevas.	257
5.1.3.3. Estudio de las telas usadas.	264



5.1.3.4. Discusión.	286
5.1.4. Seguimiento de los metales preciosos y de las impurezas a través de la planta.	292
5.1.4.1. Introducción.	292
5.1.4.2. Localización de los puntos de toma de muestra.	295
5.1.4.3. Examen general de las muestras.	300
5.1.4.4. Estudio detallado de las diversas áreas muestreadas.	304
5.1.4.5. Conclusiones.	333
<b>5.2. Plantas de media presión y de presión atmosférica.</b>	<b>335</b>
5.2.1. Introducción.	335
5.2.2. Resumen de las características de las plantas investigadas.	338
5.2.3. Caracterización morfológica y química de las telas catalíticas.	343
5.2.3.1. Composición química.	344
5.2.3.2. Aspectos morfológicos.	353
5.2.3.3. Discusión.	354
5.2.4. Caracterización morfológica y química de las telas de aleación con base paladio.	355
<b>5.3. Análisis comparativo de los tres tipos de plantas.</b>	<b>359</b>
5.3.1. Aspectos morfológicos.	359



5.3.2. Composición química.	359
5.3.3. Conclusiones.	376



**CAPITULO CINCO. RESULTADOS Y DISCUSION.**

**5.1. Planta de alta presión.**

**5.1.1. Características de las operaciones analizadas.**

La nomenclatura adoptada ha sido, por comodidad, la misma usada en la factoría, donde una operación determinada se representa por: **A/B**, siendo **A** el número asignado a la operación en orden creciente desde la primera realizada en la planta, y **B** la Unidad correspondiente (1 ó 2).

Adoptaremos igualmente las definiciones siguientes:

**Pérdida bruta:** *Peso neto de catalizador montado - Peso de la chatarra después del afinaje.*

**Pérdida neta:** *Pérdida bruta - Peso de metal recuperado en las telas de captación.*

*Las pérdidas brutas y netas se calcularán en valor relativo sobre el peso inicial montado.*

*Las recuperaciones netas de platino y rodio en malla recuperadora se calcularán en valor relativo sobre la pérdida bruta. La recuperación de paladio en malla recuperadora se calculará sobre peso neto montado de paladio puro.*



**Toma de muestras.**

Se han seguido en este caso las normas especificadas en el *Manual de Ingeniería Ambiental (1980), Tomo II, cap. 7*. De este modo, en la **tabla 5.1.** se dan, para secciones circulares, las distancias en tanto por ciento del diámetro a las que deberán localizarse cada uno de los puntos de muestreo seleccionados, alineados sobre dicho diámetro.

<b>Tabla 5.1.</b>		
<b>Número de puntos de muestreo alineados sobre un diámetro.</b>		
<b>PUNTOS</b>	<b>4</b>	<b>6</b>
1	6.7	4.4
2	25.0	14.7
3	75.0	29.5
4	93.3	70.5
5		85.3
6		95.6

De donde resulta la disposición de toma de muestras que puede observarse en la **figura 5.1.**

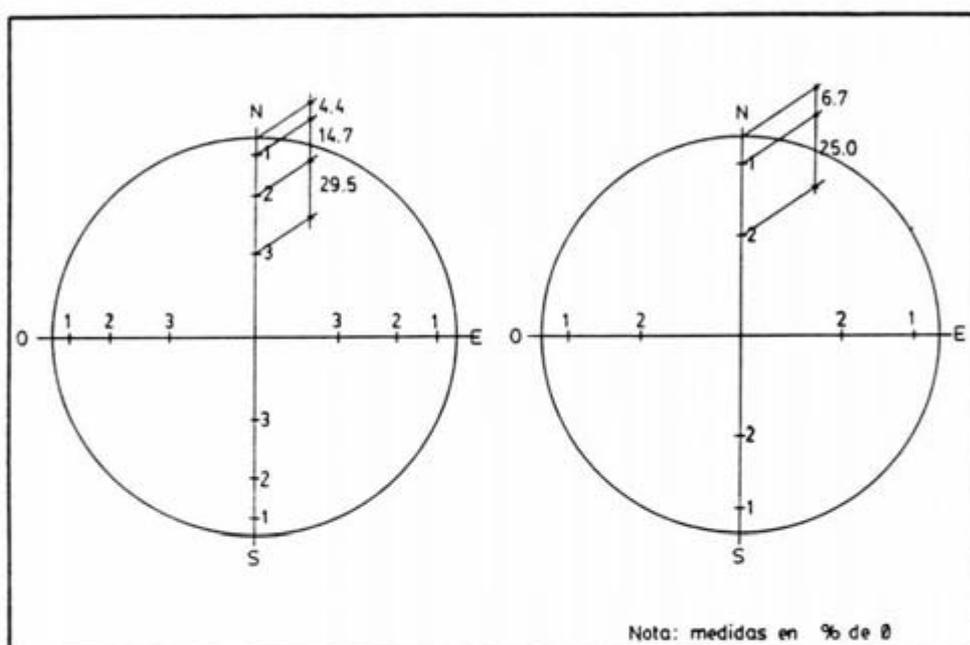


Figura 5.1.

Toma de muestras sobre un diámetro.

Caso de 6 puntos (caso 2)

Caso de 4 puntos (caso 1)



## OPERACIONES TRATADAS EN LA UAN I

<p style="text-align: center;"><b>Tabía 5.2.</b> <b>Operaciones muestreadas en la UAN I</b></p>		
<i>Operación</i>	<i>Fecha</i>	<i>Muestras analizadas</i>
27/1	10.01.86/31.03.86	Paquete catalítico: 2-0, 2-E. (caso 2) Polvo de sacudir el paquete
28/1	02.04.86/02.06.86	Paquete catalítico: 2-N, 2-0 2-S. (caso 2). Polvo de sacudir el paquete.
39/1	19.02.88/03.05.88	Paquetes catalítico y recuperador: 2-N, 3-S. (caso 2).
41/1	13.07.88/19.11.88	Paquetes catalítico y recuperador: centro. Polvo de la rejilla de NICROMO y de las barras de ESTELITA. Conjunto de polvos aguas abajo del reactor. (aptdo. 5.1.4.)



Tabla 5.3.

Datos técnicos de las operaciones tratadas en la UAN I.

	27/1	28/1	39/1	41/1
<i>Telas catalíticas</i>	30	30	27	27
<i>Telas recuperadoras</i>	0	0	7 <sup>(*)S</sup>	7 <sup>(\$)S</sup>
<i>Duración ciclo, días</i>	78	62	72	68
<i>Consumo espec. NH<sub>3</sub>, kg/Tm HNO<sub>3</sub></i>	299	289	286	286
<i>Rendimiento medio, %</i>	90.2	93.4	94.6	94.3
<i>Pérdida bruta, %</i>				
Pt	48.64	39.19	50.41	43.96
Rh	44.73	35.87	43.94	36.89
<i>Pérdida neta, %</i>				
Pt			25.00	20.55
Rh			34.80	28.63
Pd			26.70	31.27
<i>Recuperación, %</i>				
Pt			50.28	53.24
Rh			20.80	22.39
Pd			73.28	68.73

S= SEMPSA

(\*) 5 telas de  $\phi = 0.17$  mm. y 2 de  $\phi = 0.10$  mm.

(\$) 3 telas de  $\phi = 0.17$  mm. y 4 de  $\phi = 0.10$  mm.



## OPERACIONES TRATADAS EN LA UAN II.

Tabla 5.4. Operaciones muestreadas en la UAN II.		
<i>Operación</i>	<i>Fecha</i>	<i>Muestras analizadas</i>
26/2	22.01.86/02.04.86	Paquete catalítico: 2-S, 2-N (caso 2). Polvo de sacudir el paquete
27/2	04.04.86/11.06.86	Paquete catalítico: 1-N, 1-O, 2-O, 1-S, 2-E. (caso 1) polvo de sacudir el paquete.
31/2	08.04.87/24.06.87	Paquete catalítico: 1-O. (caso 1).
33/2	10.09.87/17.11.87	Paquete catalítico: 1-N, 3-N. (caso 2)
35/2	13.02.88/10.05.88	Paquete catalítico: 1-N. (caso 2) Paquete recuperador: sin especificación de distancias.
36/2	14.05.88/12.08.88	Polvos de sacudir ambos paquetes. Conjunto de polvos aguas abajo del reactor. (apartado 5.1.4.)
42/2	12.10.89/14.01.90	Paquete catalítico: centro. Paquete recuperador: sin especificación de distancias



Tabla 5.5.

Datos técnicos de las operaciones tratadas en la UAN II.

	26/2	27/2	31/2
Telas catalíticas	30	30	30
Telas recuperadoras	0	0	7 <sup>(*)S</sup>
Duración ciclo, días	69	69	71
Consumo espec. $NH_3$ , kg/Tm $HNO_3$	291	294.46	279
Rendimiento medio, %	92.7	91.6	96.7
Pérdida bruta, %	Pt	44.03	36.44
	Rh	39.77	28.36
Pérdida neta, %	Pt		15.57
	Rh		17.95
	Pd		20.19
Recuperación, %	Pt		57.28
	Rh		36.70
	Pd		79.81

S= SEMPSA.

(\*) 4 telas de  $\phi = 0.17$  mm. y 3 telas de  $\phi = 0.10$  mm.

Tabla 5.6.

Datos técnicos de las operaciones tratadas en la UAN II.

	33/2	35/2	36/2	42/2	
<i>Telas catalíticas</i>	30	28	27	27	
<i>Telas recuperadoras</i>	10 <sup>M</sup>	7 <sup>M</sup>	7 <sup>M</sup>	7 <sup>S</sup> (*)	
<i>Duración ciclo, días</i>	67	84	89	83	
<i>Consumo espec. NH<sub>3</sub>, kg/Tm HNO<sub>3</sub></i>	279	298	291	293	
<i>Rendimiento medio, %</i>	96.8	90.8	92.7	92.5	
<i>Pérdida bruta, %</i>	Pt	32.13	47.79	48.91	45.17
	Rh	30.15	32.93	29.25	36.12
<i>Pérdida neta, %</i>	Pt	8.18	20.92	20.75	21.34
	Rh	27.51	27.78	22.63	30.65
	Pd	31.07	40.88	34.39	28.35
<i>Recuperación, %</i>	Pt	74.55	56.22	57.56	52.76
	Rh	8.77	15.65	22.57	15.14
	Pd	68.93	59.12	65.61	71.65

M= Metalor, todas las telas con igual diámetro.

(\*) 3 telas de  $\phi = 0.17$  mm. y 4 de  $\phi = 0.10$  mm.



5.1.2. Caracterización morfológica y química de las telas catalíticas.

5.1.2.1. Estudio de las telas activadas nuevas.

El estudio de la microestructura y la composición química de las telas activadas antes de su uso, permite la caracterización del estado inicial de las mismas, y estudiar el efecto de la activación. Los hilos de dichas telas aparecen limpios, con sólo unas pocas huellas producidas presumiblemente por el troquel durante los procesos de extrusión. Su aspecto es totalmente similar al de los hilos de las telas recuperadoras, **figura 5.21..**

Con ampliaciones mucho mayores, uno de estos hilos muestra una extensa reorganización superficial centrada en torno a los límites de grano, **figura 5.2..** Esto se espera que ocurra ya que se llevó a cabo un tratamiento de activación de las telas en llama de hidrógeno antes de montar el bloque de las mismas en el quemador. Este tratamiento está encaminado a conseguir la reducción de los óxidos presentes y aumentar la actividad inicial de las telas. La alta temperatura alcanzada durante dicho proceso produce una reorganización de los cristales, claramente distinguible por contraste morfológico. El fenómeno de 'channelling pattern' hace que cada uno de los granos cristalinos aparezca con un distinto nivel de grises,



que depende de su orientación respecto al haz electrónico incidente. La ausencia de una estrecha coincidencia entre los límites de grano topográficos y cristalográficos indica un cambio de estos límites durante el tiempo transcurrido entre el tratamiento de activación de las telas y el examen en el microscopio. Ya que el contraste cristalográfico es sólo debido a la cristalinidad de las capas superficiales más externas, implica la ausencia sobre la superficie de las telas nuevas de capas amorfas, es decir, óxidos o capas con tensión residual, mayores de 10 nm, *Holt y cols. (1974)*.

El tamaño medio de grano puede estimarse en torno a 10  $\mu\text{m}$ .

Con objeto de averiguar la composición química del hilo se efectuaron análisis cuantitativos en los diversos puntos del diámetro señalados en la **figura 5.3.** Como puede observarse en la **tabla 5.7.**, dichos análisis revelaron que la relación Rh/Pt corresponde estrechamente a la de la matriz inicial, sin que se detecten impurezas y presentando una gran homogeneidad.



Tabla 5.7.

Sección transversal del hilo en una tela de Pt-Rh  
activada nueva.

	A	B	C	D	E
$C_{Rh}/C_{Pt}$	0.13	0.14	0.16	0.15	0.15
d desde la superficie, $\mu\text{m}$	1.30	9.60	30.8	41.7	60.9

Los perfiles de platino y rodio ejecutados a lo largo del diámetro de una sección transversal de hilo para una tela activada nueva se presentan en la **figura 5.4.** Las líneas PtM $\alpha$  y RhL $\alpha$  permanecen esencialmente constantes a través del diámetro. Una inspección cuidadosa de ambos perfiles justamente en la vecindad próxima a la superficie indica que la línea PtM $\alpha$  alcanza un valor constante a una distancia ligeramente más corta de la superficie que la observada para la línea RhL $\alpha$ . Incluso considerando la pobre resolución superficial de la técnica EDX, esta observación puede tomarse como indicativa del enriquecimiento de platino en una región confinada en torno a 0.1  $\mu\text{m}$  de la superficie.



Figura 5.2. Hilo nuevo de Pt-Rh activado, mostrando los granos por contraste topográfico y cristalográfico.

Figura 5.3. Sección transversal de un hilo nuevo de Pt-Rh, señalando sobre el diámetro los puntos de análisis EDX.

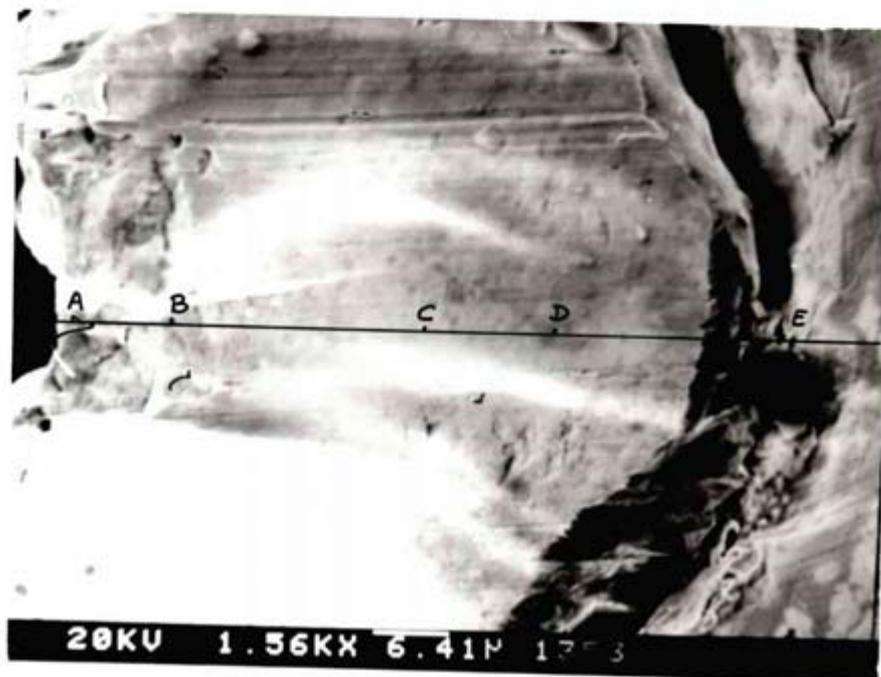
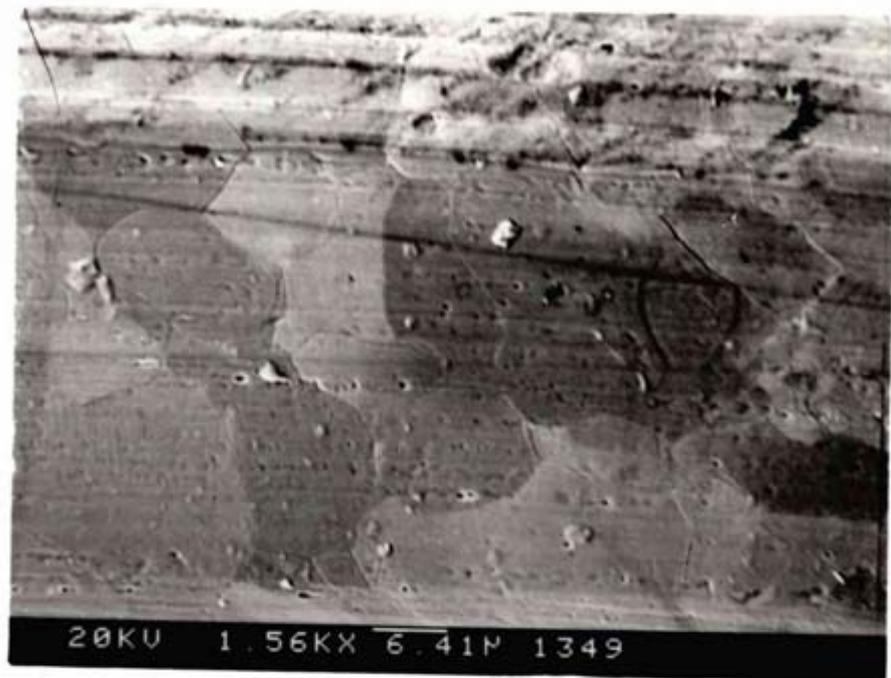
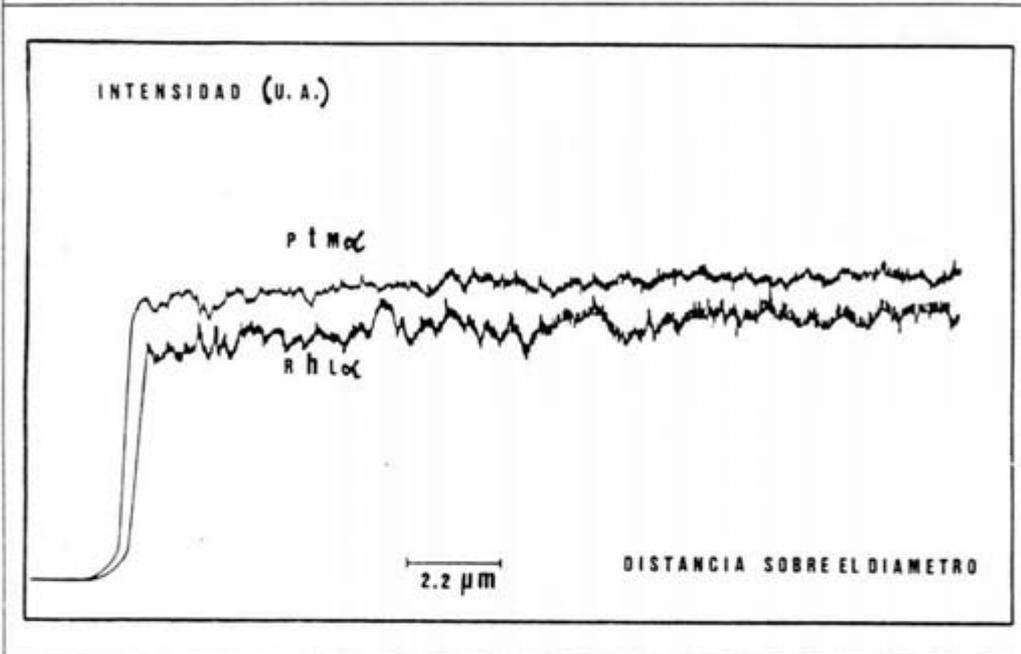


Figura 5.4.

Perfiles de PtM $\alpha$  y RhL $\alpha$  tomados de una sección transversal de hilo nuevo activado.



Una información más precisa del estado químico de la superficie puede obtenerse mediante XPS. El espectro del Pt4f de la muestra nueva, **figura 5.5., espectro a**, es relativamente simple. Sin embargo, el del Rh3d, **figura 5.6., espectro a**, es mucho más complejo. Los valores de las energías de enlace de los niveles más intensos Pt4f<sub>7/2</sub> y Rh3d<sub>5/2</sub> se resumen en la **tabla 5.8.** con los de otros compuestos de referencia de platino y rodio usados en el laboratorio para otros propósitos. La estrecha correspondencia entre los valores de energías para el nivel Pt4f<sub>7/2</sub> en la tela nueva (71.0 eV) y en el metal (70.9 eV) es indicativa de la presencia de átomos de platino en la aleación.

Sin embargo, los dos picos, **figura 5.6., espectro a**, observados para la emisión del Rh3d<sub>5/2</sub> indican la presencia de más de un estado de oxidación del rodio. Comparando los valores experimentales de las energías de enlace para el pico del Rh3d<sub>5/2</sub> en la tela nueva con los de los compuestos de referencia, **tabla 5.8.**, se ve claramente que una fracción de los átomos de rodio está presente como Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La extensión de la oxidación del rodio se calcula a partir de la relación de las áreas de los picos Rh3d<sub>5/2</sub> correspondientes al óxido (309.1 eV) y al metal (307.1 eV), respectivamente, como sigue:

$$\% \text{Rh}_2\text{O}_3 = I_{\text{Rh}^{3+}} / (I_{\text{Rh}^0} + I_{\text{Rh}^{3+}}) = 0.542$$



Este valor indica que un poco más de la mitad de los átomos de rodio en la superficie se encuentran como  $Rh_2O_3$ , presumiblemente formado durante el enfriamiento posterior al tratamiento de activación.

Tabla 5.8.

Energías de enlace de las muestras y de varios compuestos de platino y rodio.

Muestra	Pt <sub>4f</sub> <sub>7/2</sub>	Rh <sub>3d</sub> <sub>5/2</sub>	O <sub>1s</sub>	Cl <sub>2p</sub>
Hilo de Pt	70.9	---	---	---
PtO <sub>2</sub>	74.7	---	531.7	---
KPtCl <sub>6</sub>	75.2	---	---	199.1
(COD)PtCl <sub>2</sub> <sup>(*)</sup>	73.9	---	---	198.9
Rh <sup>0</sup>	---	307.1	---	---
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	309.2	530.8	---
((COD)RhCl) <sub>2</sub> <sup>(*)</sup>	---	308.6	---	198.7
Pt-Rh nuevo	71.0	(309.1)307.1	531.0	---
Pt-Rh-2	70.9	309.0	531.2	---
Pt-Rh-30	70.9	309.2	531.0	---

Se tomó como referencia la línea del Cl<sub>1s</sub> a 284.6 eV

(\*) (COD)= 1,5 ciclooctadieno



Figura 5.5.

Espectros fotoelectrónicos del  $Pt_{4f}$  para las telas a) nuevas y telas gastadas colocadas cerca de la entrada del reactor, b)  $n^{\circ}2$  o en la salida, c)  $n^{\circ}30$ .

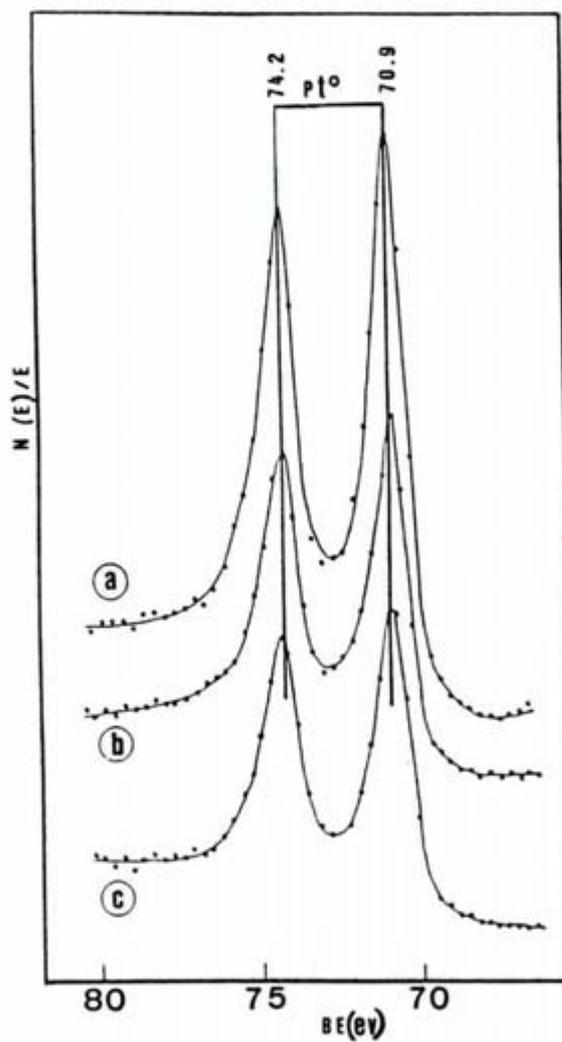
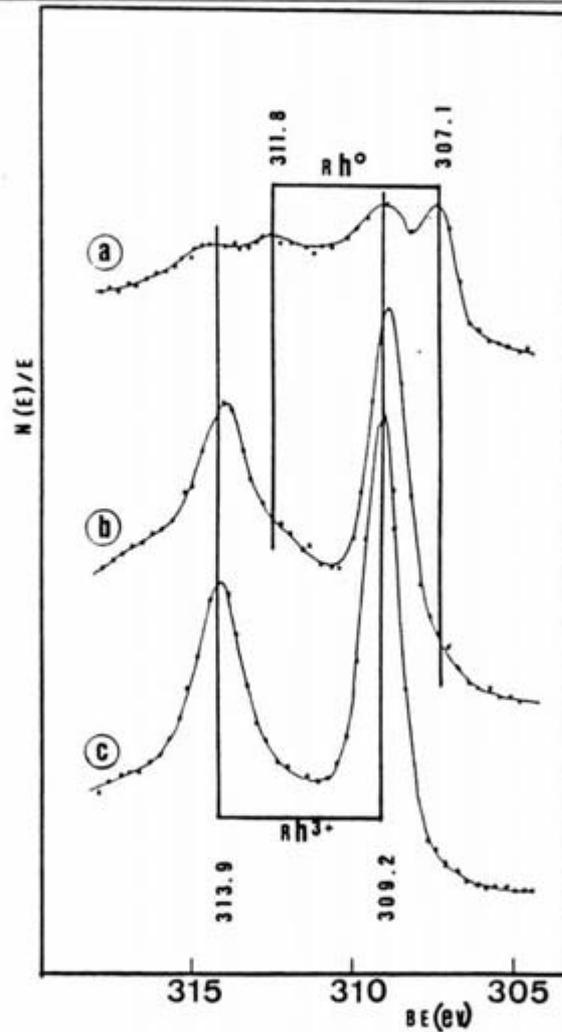


Figura 5.6.

Espectros fotoelectrónicos del  $\text{Rh}_{3d}$  para las tres muestras de la figura 5.5.



Como una aproximación a una mejor comprensión de los posibles cambios de composición superficial en la tela nueva, se ha calculado la relación Rh/Pt. En este cálculo fueron consideradas de nuevo las emisiones  $Rh3d_{5/2}$  de las especies  $Rh^0$  (307.1 eV) y  $Rh^{3+}$  (309.1 eV). Los factores de sensibilidad relativos a la emisión F1s ( $f_{F1s}=1.0$ ) para platino y rodio se tomaron de *Wagner y cols. (1981)*. El valor 0.055 en la superficie, muy inferior al existente en la matriz, indica un enriquecimiento superficial en platino durante el tratamiento de activación. Dada la mayor actividad del platino respecto al rodio, ello podría explicar el efecto de dicho tratamiento en la actividad.



5.1.2.2. Estudio de las telas usadas.

Se han examinado los paquetes catalíticos correspondientes a las operaciones 27/1, 28/1, 39/1, 26/2, 27/2, 31/2, 33/2, 35/2 y 42/2, cuyas principales características se han referenciado en el apartado 5.1.1.. Por término medio, la actividad disminuyó después de 1.5-3 meses desde el 95-96% al 88%, tras de lo cual fue necesario reemplazar las telas gastadas. Como se mostrará posteriormente, el estado final alcanzado depende de la posición de la tela en el reactor; consecuentemente se han numerado sucesivamente desde 1 para la tela en la entrada hasta 30 para la tela en la salida, (capítulo 4, subapartado 4.2.2.2., figura 4.4.).

En la figura 5.7. puede observarse el aspecto general que ofrece el paquete catalítico retirado al final de la operación 42/2.

Un examen detallado de la morfología de los hilos catalíticos usados no reveló diferencias perceptibles respecto a los hilos de telas recuperadoras, por lo que la figura 5.22. es igualmente ilustrativa para ambos. El punto más destacado es la existencia de notables efectos morfológicos debidos a recristalización, como consecuencia de la alta temperatura y la reacción catalítica de oxidación del amoníaco.



Figura 5.7.

Aspecto del paquete catalítico usado tras  $\cong$  2000 horas de operación.



Químicamente la superficie de los hilos usados de platino-rodio muestra un enriquecimiento en rodio ( $\cong 70\%$  w/w) y presencia de impurezas, especialmente hierro ( $\cong 2.5\%$  w/w). Ha habido una disminución de  $\cong 20 \mu\text{m}$  en el diámetro del hilo (sin tener en cuenta las partículas adheridas). Si no existieran tales partículas, dicha disminución presupondría una pérdida de peso del lecho catalítico de  $\cong 40\%$ . La **figura 5.8.** muestra el detalle de un hilo de la **tela n<sup>o</sup>30, op. 27/2, punto de toma de muestra 0-1,** donde pueden apreciarse claramente los crecimientos en forma de jaula que se describen en la literatura, capítulo 3, subapartado 3.2.3.2..

Como consecuencia de la recristalización principalmente, cada hilo catalítico llega a estar enteramente cubierto por partículas débilmente enlazadas que pueden eliminarse fácilmente con los productos de reacción y la corriente de alimentación que no ha reaccionado. Este efecto se representa más claramente en la **figura 5.9.** con una mayor amplificación, donde se distinguen claramente áreas relativamente lisas, con distintas inclinaciones y otras regiones rugosas con partículas, unas y otras marcando los límites de grano. La muestra se lavó durante cinco minutos en un lavador ultrasónico con acetona, a fin de eliminar la capa superficial de polvo débilmente adherido y facilitar la observación de la estructura subyacente. Se observan también conatos de ataque



en los límites de grano, pero no progresan probablemente debido a la capa de óxido cuya existencia se evidenciará más adelante.

La composición química de estos dos tipos de áreas es bastante diferente. El 'mapping' obtenido mediante las líneas PtM $\alpha$  y RhL $\alpha$  muestra que la distribución del platino y el rodio en la **figura 5.9.** es muy heterogénea. La coincidencia de puntos de acumulación de platino y rodio en zonas lisas y rugosas, respectivamente, fue total. Los análisis locales en ambas regiones revelaron una relación Rh/Pt variable y superior a la encontrada en la aleación original. En las regiones lisas, sin embargo, tal relación es sólo ligeramente superior a la de las telas nuevas, (14-25% Rh) mientras que aumenta dramáticamente en las áreas rugosas hasta límites que hacen difícil en ocasiones la detección del platino, (>90% Rh). Adicionalmente, en estas últimas áreas, el oxígeno se detecta fácilmente con el detector de ventana ultradelgada, lo que prueba que las áreas rugosas están altamente oxidadas.

En la **tabla 5.9** se resumen los resultados del análisis EDX realizado en diversos puntos escogidos en la **figura 5.9.**



Figura 5.8. Tela usada n<sup>o</sup>30 de la planta de alta presión de ASUR, mostrando el modelo nodular.

Figura 5.9. Vista ampliada del hilo de la figura 5.8., con áreas planas y nódulos distribuidos aleatoriamente.

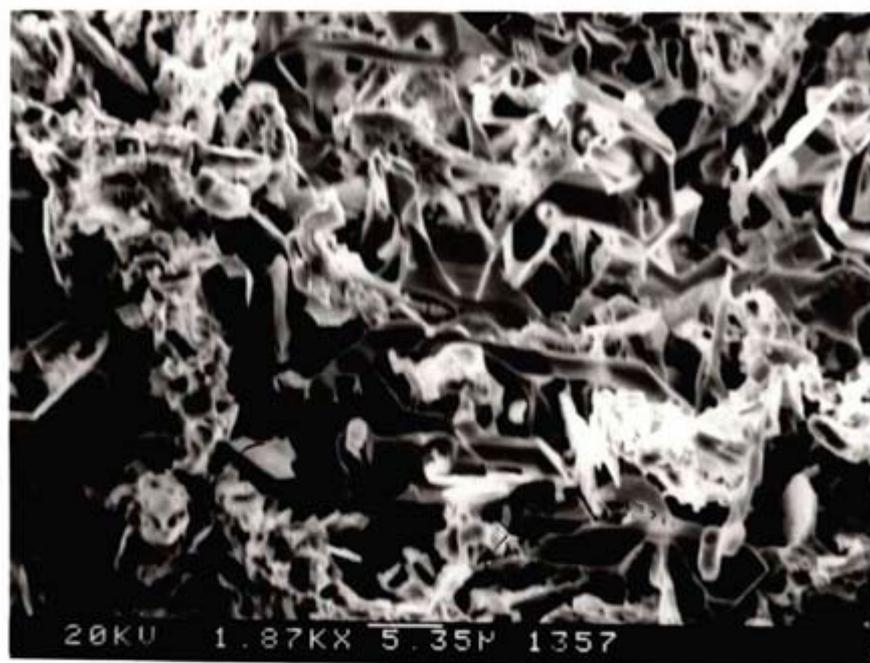


Figura 5.10. Estructura del precipitado insoluble de óxido de rodio.

Figura 5.11. Sección transversal de un hilo de Pt-Rh usado; tela 30, planta de alta presión de ASUR.

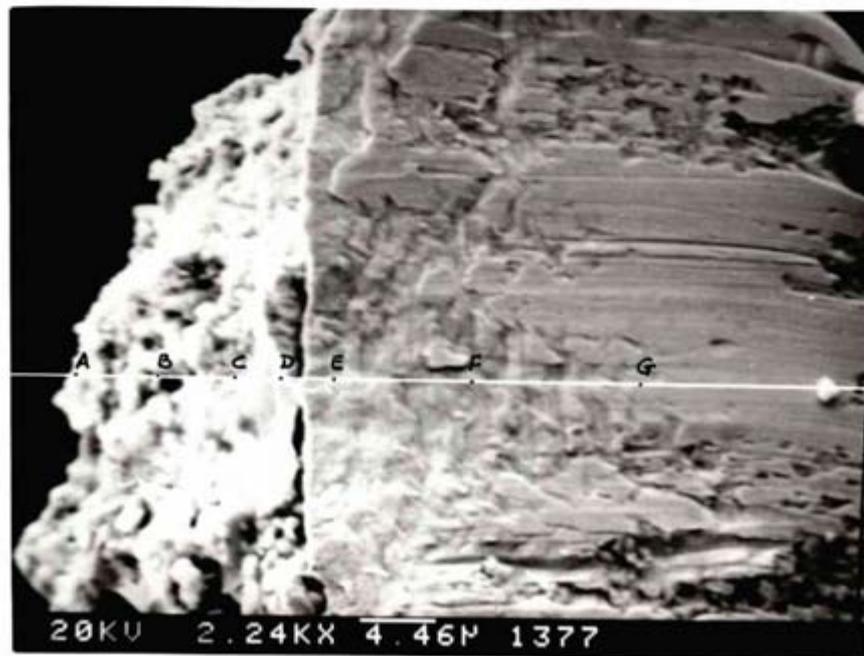
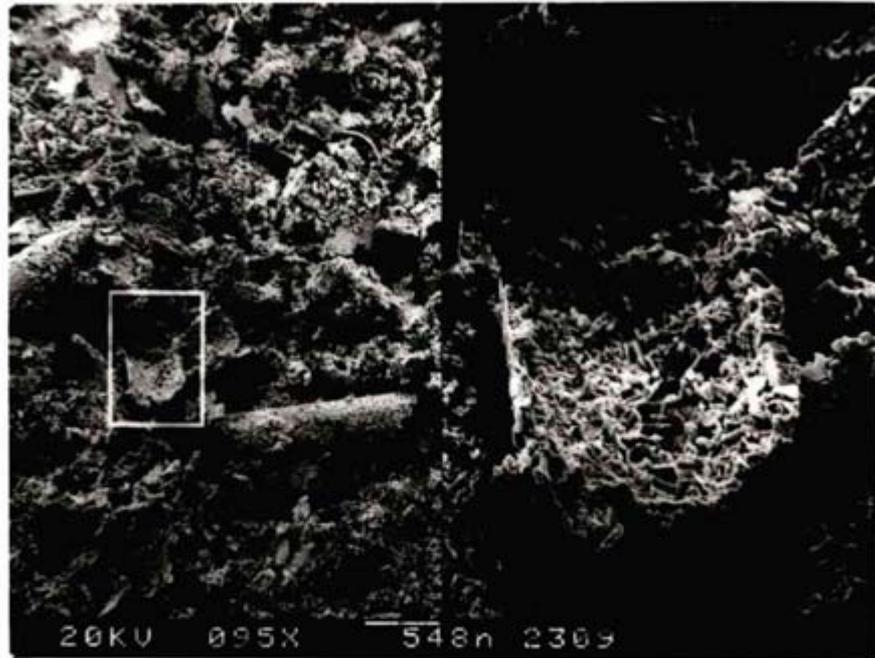


Fig. 5.13. Muestra de la tela catalítica usada 2, op. 31/2

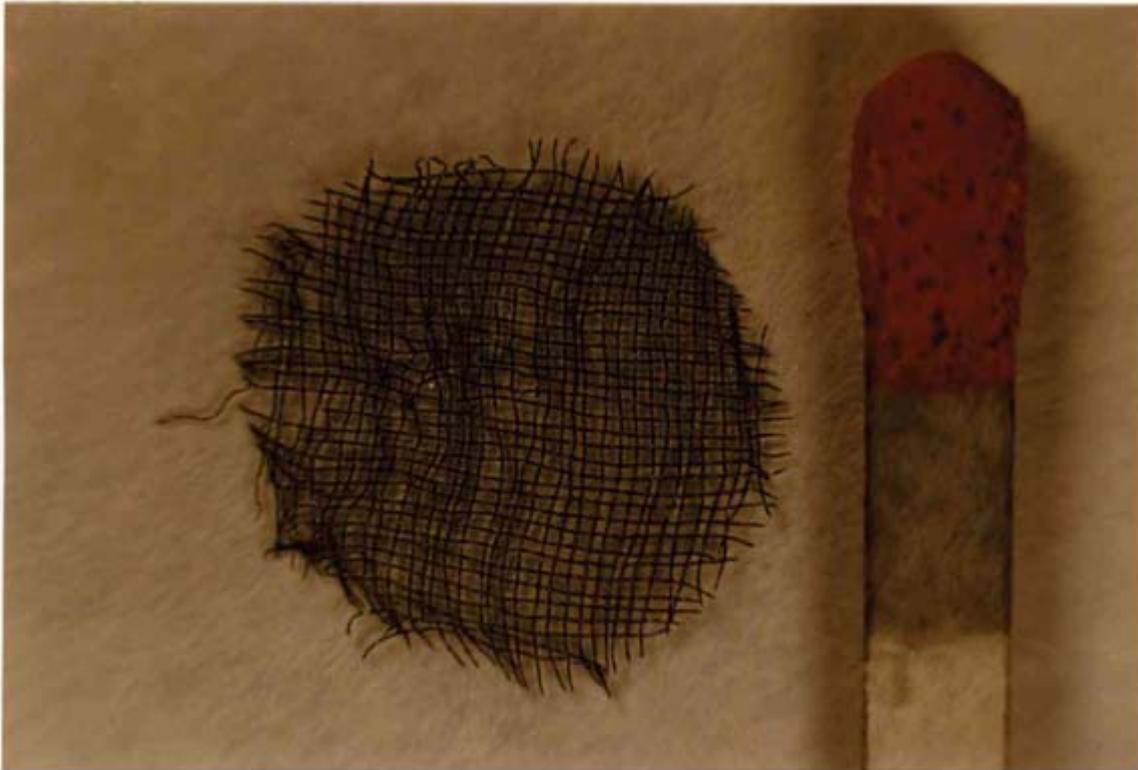
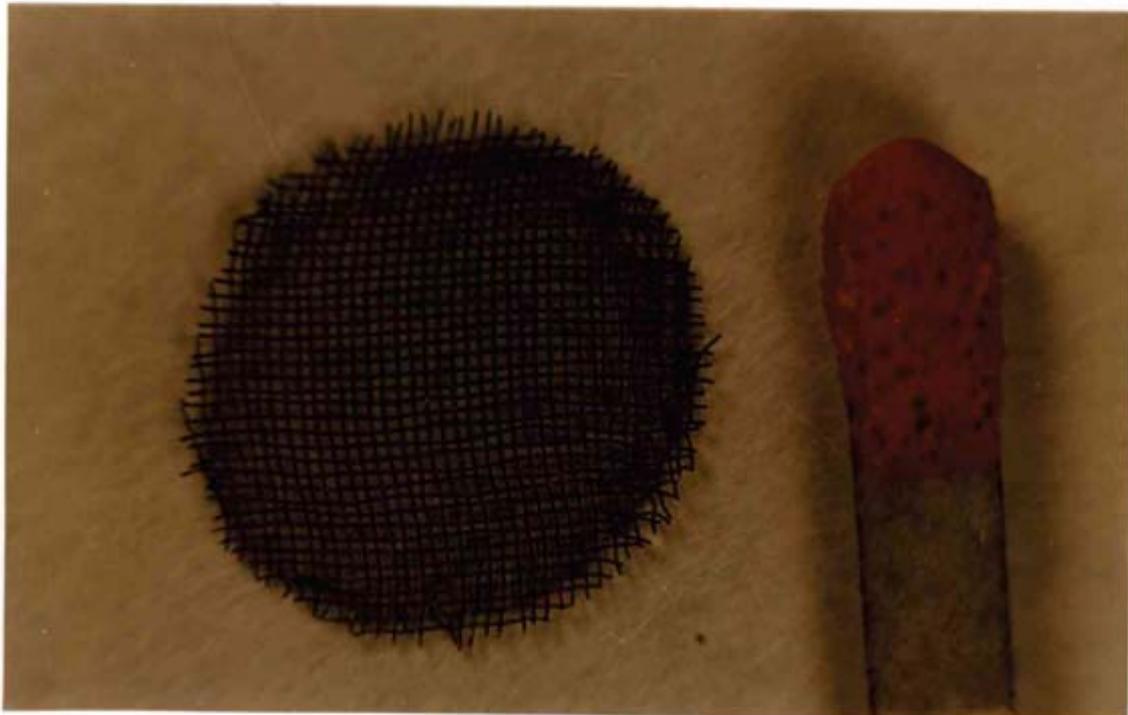


Fig. 5.14. Muestra de la tela catalítica usada 30, op. 31/2



**Tabla 5.9.**  
**Análisis EDX de zonas escogidas en la figura 5.9.**

	<i>Zonas lisas</i>				<i>Zonas rugosas</i>			
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>
<i>Rh/Pt</i> % w/w	0.16	0.23	0.34	0.22	28.7	10.4	17.5	67.5
<i>Fe/Pt</i> % w/w	---	---	---	---	6.5	0.23	0.39	1.42

En ella se pone de manifiesto de forma cuantitativa el gran enriquecimiento en rodio de las zonas rugosas, junto con la acumulación en estas últimas de las impurezas, que contienen principalmente hierro, aunque ocasionalmente también aparecen calcio y titanio.

Estos resultados demuestran la presencia de una capa rica en rodio de grosor altamente irregular. En las regiones lisas esta capa puede ser muy delgada, mientras que llega a ser gruesa y porosa en las áreas rugosas ( $\approx 12 \mu\text{m}$ ). Ya que las regiones lisas están siempre localizadas en un nivel exactamente por debajo de los agregados rugosos, esto significa que las primeras áreas resultan presumiblemente de la eliminación por la corriente gaseosa de las partículas



débilmente enlazadas. Debe también insistirse en que en las regiones planas los granos son normalmente visibles por contraste topográfico, pero no se observa el contraste cristalográfico, debido a la existencia de una capa muy delgada de óxido amorfo, cuyo grosor se ha estimado en 0.02-1  $\mu\text{m}$ .

Con objeto de analizar en profundidad la capa gruesa de óxido de rodio, un fragmento de tela usada del paquete catalítico de 2.5 g se sometió a un ataque con agua regia. El precipitado insoluble de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  se secó y examinó por SEM, obteniendo las típicas estructuras con la forma inconfundible de "macarrones" (figura 5.10.) encontradas también por *Pszonicka (1979)* en plantas de media presión.

En la **tabla 5.10.** se han reflejado las concentraciones relativas de los elementos mayoritarios presentes en una muestra de hilo catalítico usado, correspondiente a la tela n<sup>o</sup>30, punto de toma de muestra O-1., op. 27/2. Dichas concentraciones se han obtenido mediante análisis efectuados en diferentes puntos a lo largo de un diámetro en la sección transversal de un hilo, como se muestra en la **figura 5.11.**

Tabla 5.10.

Perfil de concentraciones de los elementos mayoritarios obtenido en una sección transversal de hilo catalítico usado.

	Zonas rugosas				Zonas lisas		
	A	B	C	D	E	F	G
$C_{Rh} / C_{Pt}$	5.00	66.4	17.0	0.14	0.16	0.20	0.20
$C_{Fe} / C_{Pt}$	0.50	4.40	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$C_{Ca} / C_{Pt}$	0.20	3.40	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00
$d, \mu\text{m desde la superficie}$	0.50	5.40	9.80	12.5	15.6	23.6	33.4

Puede observarse que la concentración relativa de rodio en la zona rugosa pasa por un máximo en los puntos centrales de dicha zona, para disminuir bruscamente y mantenerse aproximadamente constante en unos valores muy bajos en toda la extensión de la zona lisa. En el mismo sentido varían las concentraciones relativas de impurezas, hierro y calcio, sólo que con valores mucho más bajos que los obtenidos para el rodio en la zona rugosa, y llegando a anularse en la lisa, lo que confirma los resultados de la **tabla 5.9**.

En la **figura 5.12**. se muestra la variación de la



composición química a lo largo del diámetro correspondiente a la **tabla 5.10**. Se obtienen curvas similares para los metales de interés, platino y rodio, y para las impurezas.

El reactor industrial de amoníaco de alta presión usó un paquete de treinta telas. En tal configuración se espera que el deterioro de las telas no será uniforme a lo largo del paquete. Como ya se indicó para las plantas de presiones inferiores, *Sperner y Hohman (1976)*, las telas próximas a la entrada del quemador sufren un mayor deterioro que las situadas más cerca de la salida. Este fenómeno se aprecia claramente comparando las muestras de las telas n<sup>o</sup>2 (**figura 5.13.**) y n<sup>o</sup>30 (**figura 5.14.**) de Pt-Rh usado correspondiente a la operación 31/2. La resistencia mecánica se ha reducido considerablemente, y ni aún un manejo cuidadoso de las muestras pudo impedir el deshilachamiento de las mismas, **figura 5.13.**

Con objeto de averiguar el tamaño de grano de los hilos catalíticos usados se sometieron diversas muestras de catalizador correspondientes a la op. 26/2, punto de muestreo 2-N, a un tratamiento metalográfico completo (encapsulado, ataque y pulido), que permitiera revelar la estructura del hilo. Las condiciones de trabajo se basaron en las establecidas en "*Metallographic Practice Generally Applicable*



to all metals" (1973) y "Metallography Principles and Procedures" (1977), secciones B, C y F. Los estándares para aleaciones de platino-rodio se modificaron en la práctica hasta adecuarlos al problema tratado. La **figura 5.15.** corresponde a una micrografía obtenida por microscopía óptica en las condiciones antedichas, y en ella se observan claramente los granos por contraste topográfico. El tamaño medio de grano estimado por este procedimiento está comprendido entre 40-70  $\mu\text{m}$ , que comparado con las  $\approx 10 \mu\text{m}$  de tamaño inicial, supone un incremento considerable debido a las condiciones térmicas del reactor.

Por otra parte, también se han observado notables cambios en la composición de las telas, dependientes de la localización en el reactor (número de tela) y de la posición respecto al flujo gaseoso (anverso, reverso) como se muestra en la **figura 5.16.** El enriquecimiento en rodio observado en todas las telas es muy superior al encontrado en las plantas de presiones inferiores, sección 5.2., apartado 5.2.3., subapartado 5.2.3.1., **tabla 5.28.** Las telas próximas a la entrada muestran un enriquecimiento en rodio relativamente pobre, en el cual la atmósfera menos oxidante, la alta acumulación de impurezas, y los efectos físicos asociados al flujo pueden jugar un papel importante. Sólo unas pocas telas aguas abajo el enriquecimiento en rodio alcanza un máximo,



después del cual la relación Rh/Pt cae suavemente.

Considerando que la evaporación de  $\text{PtO}_2$  es el único mecanismo responsable del enriquecimiento en rodio, la curva en forma de volcán en la **figura 5.16.** puede explicarse en términos del balance entre dos efectos opuestos: temperatura, que es alta cuando la mezcla es rica en amoníaco y favorece la formación de  $\text{PtO}_2$ , y potencia reductora, que también aumenta con la concentración de amoníaco, y previene la formación de  $\text{PtO}_2$ . De hecho, estos efectos pueden aislarse si se compara el estado superficial del anverso y el reverso de la misma tela. Debido a las propiedades térmicas de los materiales implicados, no se esperan gradientes térmicos en la misma tela. Por otro lado, siendo la oxidación catalítica del amoníaco un proceso altamente eficiente, la mezcla del anverso será más rica en amoníaco que la del reverso. Consecuentemente, se espera que la superficie del reverso estará más enriquecida en rodio que la del anverso, como se observa en la **figura 5.16..**

El estado químico y la abundancia relativa de los átomos de platino y rodio en la superficie de las telas usadas se revela mejor por los espectros fotoelectrónicos que por EDX. La profundidad de escape de los electrones en los átomos de platino y rodio es alrededor de 2 nm, y por tanto XPS es mucho



más sensible a la superficie que EDX. Los espectros fotoelectrónicos de los niveles Pt4f y Rh3d para dos telas gastadas (n° 2 y 30) se muestran en las **figuras 5.5. y 5.6.**, respectivamente. Los valores de las energías de enlace (70.9 eV) de los electrones en el nivel Pt4f<sub>7/2</sub> para ambas telas se corresponden estrechamente con los de la tela nueva (71.0 eV) y el del hilo de Pt (70.9 eV), **tabla 5.8.**, indicando que el platino está todavía presente como Pt<sup>0</sup>, cualquiera que sea el tiempo en la corriente y la posición de la tela en el reactor. Sin embargo, los valores de las energías de los electrones en el nivel Rh3d<sub>5/2</sub> de 309.0 y 309.2 eV para las telas n° 2 y 30 respectivamente, que están en buena concordancia con el valor de 309.2 eV para el compuesto de referencia Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indican claramente que los iones Rh<sup>3+</sup> son las únicas especies de rodio presentes en la superficie.

Como ya se estableció anteriormente para la tela nueva, la relación Rh/Pt también ha sido calculada para las telas n° 2 y 30 después de 1.5-3 meses de operación en el quemador industrial de alta presión. Los valores de la relación Rh/Pt, que están resumidos en la **tabla 5.11.**, conducen a la conclusión de que en las telas sometidas a condiciones industriales de operación tiene lugar el enriquecimiento superficial en rodio. Hay que notar también en la **tabla 5.11.** que la relación Rh/Pt en la cabeza del quemador es ligeramente



más pequeña que en la cola.

**Tabla 5.11.**  
**Composición atómica superficial por XPS.**

<i>Muestra</i>	<i>ac. Rh<sup>(*)</sup></i>	<i>ac. Pt<sup>(*)</sup></i>	<i>Rh/Pt<sup>(#)</sup></i>
<i>Nueva</i>	90	20	0.055
<i>Usada n<sup>o</sup>2</i>	60	60	1.76
<i>Usada n<sup>o</sup>30</i>	60	80	2.33

(\*) Números de acumulación

(#) Relación atómica



Figura 5.12.

Variación de la relación atómica M/Pt con la distancia desde la superficie a lo largo del diámetro de una sección transversal de hilo usado. M = Rh (O), Fe ( $\Delta$ ), Ca ( $\nabla$ )

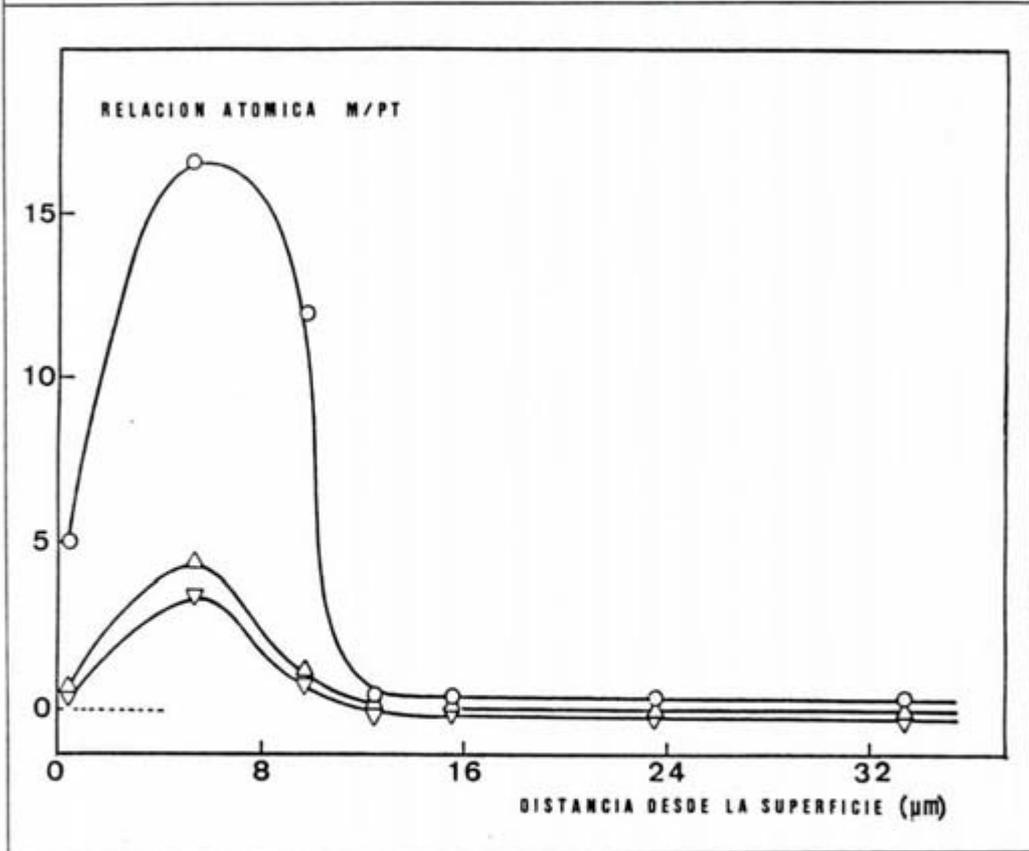
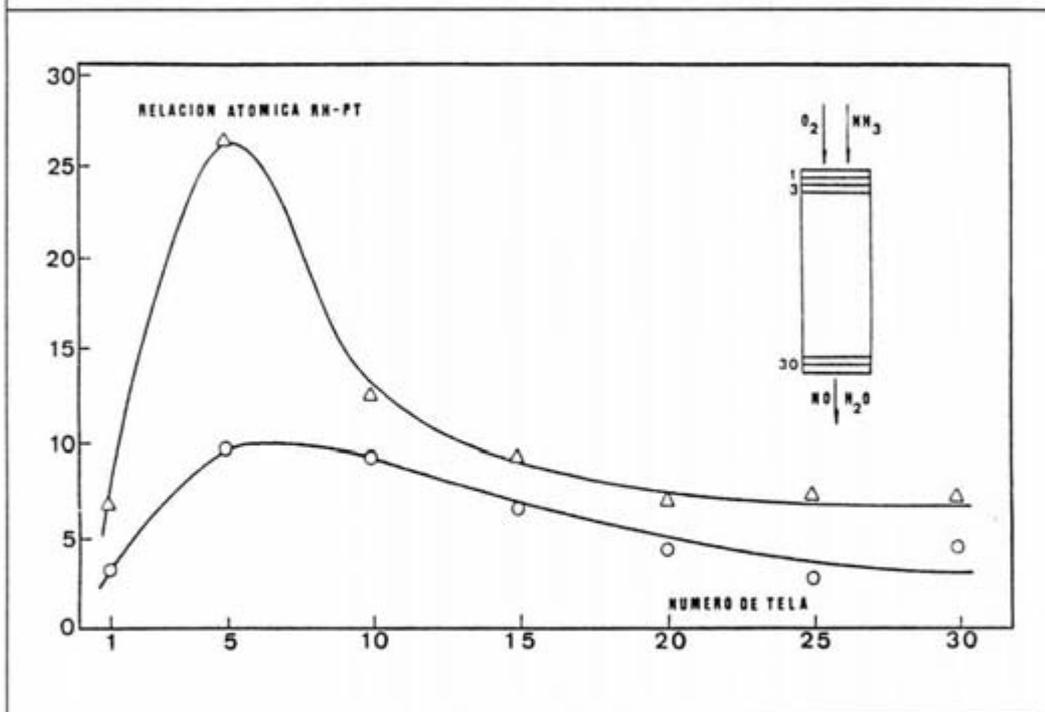


Figura 5.15. Aspecto de un hilo de Pt-Rh usado en una muestra tratada metalográficamente (X 330)



Figura 5.16.

Variación de la relación atómica Rh/Pt con la posición de la tela en el quemador y con su orientación. (Anverso (O) y reverso ( $\Delta$ )).



**Determinación de impurezas en las telas catalíticas usadas.**

(Tablas 1-8 del ANEXO).

Se han realizado análisis por espectroscopía de absorción atómica para averiguar el contenido de impurezas en las telas catalíticas correspondientes a las operaciones 27/1, 28/1, 39/1, 26/2, 27/2, 31/2, 33/2 y 35/2.

#### **UAN I**

*Catalizador.*

El orden general de concentración de impurezas fue el siguiente:

Elementos mayoritarios (500 ppm - 0.4%): *Fe, Ca.*

En concentraciones intermedias (100-300 ppm): *Mg, Ni, Cr, Zn.*

Elementos minoritarios (< 100 ppm): *Cu, Pb.*

No se detectaron: *Cd, Co, Al.*

**Polvos resultantes de sacudir las mallas.**

Elementos mayoritarios (0.2 - 0.8%): *Fe, Ca, Mg, Ni.*

En concentraciones intermedias (100-200 ppm): *Zn, Pb.*

Elementos minoritarios (<50 ppm): *Cu, Co.*

No se detectaron: *Cd.*



**Muestras lavadas con ultrasonidos. (Op. 28/1).**

La variación más espectacular respecto a las sucias se observa en el *Ni*, que ha disminuido su concentración un promedio del 67%.

Se ha observado también que el cambio de cuadrante de toma de muestras no afecta significativamente al orden relativo de aparición de impurezas en una tela catalítica.

El análisis de la variación de la concentración de impurezas al avanzar aguas abajo en el paquete catalítico no aportó información adicional.

**UAN II.**

**Catalizador.**

Elementos mayoritarios (200 ppm - 0.4%): *Fe, Ca*.

En concentraciones intermedias (100 - 300 ppm): *Mg, Zn, Cu,*

*Cr.*

Elementos minoritarios (<100 ppm): *Ni*.

No se detectaron: *Cd, Co, Al, Pb*.



**Polvos resultantes de sacudir las mallas.**

Elementos mayoritarios (0.1 - 0.2%): *Fe, Ca, Mg, Ni.*

En concentraciones intermedias (200 - 300 ppm): *Zn.*

Elementos minoritarios (<100 ppm): *Cu, Cr.*

No se detectaron: *Cd, Pb, Co.*

El análisis de dos muestras del paquete catalítico completo tomadas en dos puntos distintos del mismo cuadrante, demostró una coincidencia general en el orden relativo de concentración de las impurezas. Tampoco se observaron diferencias significativas entre las muestras de distintas telas del paquete correspondientes al mismo punto sobre el diámetro. En cambio, si se comparan las muestras de telas que ocupan la misma posición relativa dentro del paquete, pero que están tomadas de distintos puntos del diámetro, se observa en general una mayor concentración de impurezas en el punto más cercano al centro del paquete.

**GENERALIZACIONES PARA LAS DOS UNIDADES.**

*Catalizador.*

Elementos mayoritarios (200 ppm - 0.4%): *Fe, Ca.*

En concentraciones intermedias (100-300 ppm): *Mg, Zn.*



Elementos minoritarios (<100 ppm): *Cu*.

Elementos no detectados: *Cd, Co, Al*.

**Polvos resultantes de sacudir las mallas.**

Elementos mayoritarios (0.1 - 0.5%): *Fe, Ca, Mg, Ni*.

En concentraciones intermedias (100-300 ppm): *Zn*.

Elementos minoritarios (<50 ppm): *Cu*.

No se detectaron: *Cd*.



### 5.1.2.3. Discusión.

La oxidación de amoníaco sobre telas de platino-rodio en plantas de alta presión es un proceso eficiente que ocurre, como ya se ha visto, bajo condiciones de reacción muy severas, 920-940°C y 7.5-9 atmósferas. Sin embargo, se alcanza un alto nivel de actividad sólo si las telas se han activado previamente. El pretratamiento de activación seguido en este estudio, que incluyó lavado con disolventes orgánicos y encendido en antorcha de hidrógeno, produjo importantes cambios estructurales sobre las superficies del hilo, (**figuras 5.2. y 5.4.**).

Se cree generalmente que ocurren varios procesos durante el tratamiento de activación inicial y que casi todos ellos afectan a la actividad final de la tela. *Busby y Trimm (1979)* estudiando los hilos de platino-rodio por XPS y microanálisis de sonda electrónica (EPMA) encontraron que la activación inicial siempre ocasiona un aumento de la concentración de rodio en la superficie. Sobre una aleación no activada de Pt-Rh(10) *Contour y cols. (1977)* encontraron el mismo comportamiento a partir de los análisis XPS a diferentes tiempos de desintegración de los hilos, capítulo 3, subapartado 3.2.3.2..



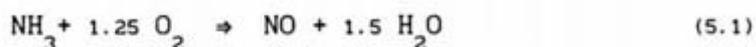
A partir de los resultados anteriores llega a ser difícil comprender el efecto de la preactivación, debido a que las superficies enriquecidas en rodio se asocian normalmente a los catalizadores desactivados. Nuestros resultados muestran, por el contrario, que la tela nueva activada en una antorcha de hidrógeno llega a estar notablemente enriquecida en platino (figura 5.4., tabla 5.11) y prácticamente desprovista de óxidos en la superficie. Esta aparente discordancia de resultados podría explicarse si tenemos en cuenta que las condiciones en las que se lleva a cabo la activación son extremadamente críticas. Por ejemplo, tiempos de activación cortos minimizan la evaporación del platino, y el enfriamiento de las telas en atmósfera reductora previene la oxidación superficial y favorece la segregación de este metal, factores ambos que promueven la activación del catalizador.

Incluso después de una activación cuidadosa, la exposición de las telas nuevas al aire oxida parcialmente su superficie. Alguna luz sobre este proceso de oxidación viene dada por los análisis detallados de la fotoemisión del O1s, cuyo perfil es relativamente complejo, figura 5.17.. Excluyendo la cola en el lado de bajas energías de enlace, que es debida al pico del  $Rh3p_{1/2}$ , la emisión principal a 531.0 eV solapa con una menos intensa en la rama de altas energías de enlace. El pico a 531.0 eV es típico de iones de red  $O^{-2}$ , presumiblemente



enlazados al rodio como  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , (el  $\text{PtO}_2$  se excluye debido a que el doblete  $\text{Pt}4f$  corresponde al  $\text{Pt}^0$ , tabla 5.8., figura 5.5.), mientras que el pico a 533.4 eV se asigna al oxígeno molecular. El hecho de que el área del último pico sea casi proporcional al área de la emisión  $\text{Pt}4f_{7/2}$  lleva a la conclusión de que el  $\text{O}_2$  puede ser adsorbido sobre átomos de platino.

En condiciones de operación, las telas son expuestas a temperaturas de  $920^\circ\text{C}$  durante largos periodos de tiempo, y por lo tanto pueden tener lugar importantes pérdidas de platino. La presión de vapor del platino metal a  $940^\circ\text{C}$  es del orden de  $10^{-13}$  torr, *Handbook of Chemistry and Physics* (1990); sin embargo, la del  $\text{PtO}_2$  es considerablemente mayor. Consecuentemente, el enriquecimiento en rodio de la superficie sólo puede explicarse por la evaporación del óxido de platino volátil, *Alcock* (1960) y *Schaffer y Teben* (1960). Este hecho también explica la pérdida progresiva de actividad catalítica, ya que el platino es mucho más activo que el rodio en la reacción:



A la temperatura de reacción existe una reconstrucción continua de la superficie y los átomos de platino emergen a la misma por difusión desde el núcleo del hilo. En el platino



puro la velocidad de reconstrucción es muy alta en contraste con la menor velocidad que puede encontrarse en el caso de las aleaciones de platino-rodio, sugiriendo que la presión parcial de  $\text{PtO}_2$  sobre las aleaciones es inferior que sobre el platino puro.

Como se ha demostrado por XPS, **figura 5.6.**, **tabla 5.8.**, los átomos de rodio en la superficie de la tela sufren oxidación a  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , que es estable en las condiciones de operación del convertidor de amoníaco de alta presión. Es, sin embargo, difícil discutir la oxidación de rodio sobre la base de un mecanismo simple ya que las telas están en contacto con una mezcla de reacción de composición no uniforme, es decir, más reductora en la cabeza que en la cola del quemador. Si se alcanza la conversión total, el diagrama de estabilidad del  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  puede aplicarse al menos a la tela n<sup>o</sup>30 del paquete. A 940°C y una presión media de 8.5 atm, la presión inicial de oxígeno es 1.63 atm, que disminuye hasta alrededor de 507 torr después de la conversión total del promedio de mezcla de 9.0%  $\text{NH}_3$ . Según *Schmahl y Minzl (1964)*, estas condiciones experimentales están próximas al límite de estabilidad del  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , **figura 5.18.**, explicando de este modo la extensa oxidación del rodio.

La oxidación de los átomos de rodio se observa también en



todas las telas. La energía de enlace de los electrones en el nivel  $Rh3d_{5/2}$  para la tela n°2 de 309.0 eV, **figura 5.6., espectro b y tabla 5.8.**, se corresponde estrechamente con el estado de oxidación  $Rh^{3+}$ . El enriquecimiento en rodio, como  $Rh_2O_3$  en la esponjosa aleación matriz resultante, es, por tanto, el resultado de varios procesos físicos y químicos, es decir, volatilización, difusión, oxidación, etc., que ocurren en la superficie de las telas después de largos periodos de operación. Como se observó anteriormente, y en concordancia con las presiones de oxígeno superiores, **figura 5.18.**, dentro del reactor, la disminución más rápida en la actividad para la oxidación del amoníaco, **ecuación 5.1.**, en los convertidores de alta presión con relación a las plantas de presiones inferiores, es debida a la mayor volatilización de  $PtO_2$ , que obtiene una superficie enriquecida en rodio mucho menos activa, sección 5.3., apartado 5.3.2..

De todo lo anterior puede inferirse el mecanismo por el cual se desactivan las telas del catalizador de Pt-Rh(10) en una planta industrial de alta presión para la fabricación de ácido nítrico.

El catalizador nuevo se somete a un tratamiento con hidrógeno para reducir los posibles óxidos existentes y elevar su actividad inicial. Esta elevación es debida a un proceso de



recristalización en el que también se observa un aumento del contenido superficial en platino.

En las condiciones de proceso existentes en la planta, y con el pretratamiento anterior, el ataque catalítico comienza en las fisuras entre los límites de grano, zonas de menor energía superficial. Simultáneamente tiene lugar una evaporación de platino en forma de  $PtO_2$ , con lo que se acrecientan las fisuras, creando superficie nueva a la vez que se segrega platino y aumentando por tanto la actividad catalítica en los primeros estadios de la vida del catalizador. Así pues, el ataque catalítico es necesario para que el catalizador sea activo. La pérdida de platino origina un enriquecimiento en trióxido de rodio, que se muestra en forma de rugosidades semejantes a coliflores, desarrolladas a partir de los granos lisos originales, y que van adquiriendo paulatinamente más entidad hasta que logran desprenderse, por arrastre mecánico, dejando al descubierto los granos lisos de la capa inferior. El enorme aumento de superficie que conlleva la aparición de las rugosidades no aumenta la actividad catalítica, ya que éstas están integradas casi exclusivamente por partículas de óxido inactivo. Además hay que tener en cuenta la pérdida de peso del catalizador y la disminución de la fuerza mecánica de las telas, confirmada por el considerable crecimiento del tamaño medio de grano que tiene



lugar durante la recristalización. Este proceso es especialmente severo en las telas situadas en la cabeza del quemador.

Hay que destacar que el deterioro de las telas por formación de rugosidades no es aisladamente el fenómeno causante de la desactivación, pues de ser así la inactividad del paquete sería casi inmediata transcurridos los pocos días precisos para la activación inicial. En realidad, desde el comienzo del funcionamiento del catalizador tienen lugar dos procesos simultáneos y contrapuestos. El primero de ellos está asociado con el aumento de superficie nueva provocado por la creación de fisuras y la segregación subsiguiente de platino, todo lo cual favorece la actividad del catalizador. El segundo se refiere a la formación del óxido de rodio inactivo concomitantemente a la evaporación del dióxido de platino en el entorno oxidante y de temperatura elevada en que se encuentra el catalizador. Este último fenómeno, la reducción del contenido en platino, disminuye la actividad catalítica. Al principio predomina el primer efecto sobre el segundo, de ahí la consecución del máximo inicial de actividad clásico en las curvas *actividad versus tiempo*, pero posteriormente la situación se invierte y la curva se hace definitiva (aunque lentamente) descendente.



Puede pronosticarse por tanto, que la mayor parte del periodo de vida activa del catalizador coincide con la formación de las rugosidades de óxido de rodio correspondientes a la primera capa de granos de la aleación, y acaba cuando, tras el deterioro casi completo de la misma, se deja al descubierto una zona apreciable de la segunda capa, activa durante cierto tiempo y finalmente desactivada por la aparición de una fina película de óxido de rodio. Esta pasivación impide la profundización de los posibles núcleos de ataque en los límites de grano, de ahí que tampoco se observen impurezas en ella. Su presencia proporciona también una explicación de porqué no continúa el proceso de reconstrucción - segregación hasta consumir prácticamente la totalidad de la masa catalítica instalada.

El proceso es más suave en las telas situadas en la cola del quemador (28-30), donde la menor intensidad del ataque catalítico permite la coexistencia de zonas rugosas y caras lisas, ambas pertenecientes a la capa de granos originales.

La estructura propuesta para los hilos desactivados consta de dos capas rodeando al núcleo: la más externa, compuesta por las rugosidades débilmente adheridas integradas por trióxido de rodio y las impurezas o venenos, cuyo espesor puede estimarse en torno a 10  $\mu\text{m}$ ; y la siguiente, más profunda,



integrada por una película coherente de óxido de 0.02-1  $\mu\text{m}$ , que recubre al núcleo del hilo, cuya composición es la del catalizador original.

El estudio realizado a diversas profundidades del lecho revela un empobrecimiento en rodio de las caras de las telas opuestas al flujo de gas, a partir de la tela n<sup>o</sup>10, conforme nos desplazamos aguas abajo del convertidor. La proporción relativa de rodio en las caras expuestas a la corriente gaseosa es muy inferior, aunque también disminuye a partir de la misma tela, si bien más suavemente. Consecuentemente la proporción de platino aumentará ligeramente al desplazarnos aguas abajo del reactor, tanto en el reverso como en el anverso de las telas.

La proporción relativa de impurezas, fundamentalmente hierro, desciende ligeramente aguas abajo del reactor, no habiéndose apreciado diferencias notables entre anverso y reverso de las telas. Es muy probable que la variación en la composición de las mismas se deba a las condiciones de arrastre mecánico en el convertidor.

Los resultados de los análisis AAS ofrecen como impurezas mayoritariamente presentes los elementos *hierro, calcio, magnesio, níquel y cinc*. El origen fundamental del primero es



una escombrera de cenizas de pirita cercana a ASUR, y las partículas desprendidas de los materiales del reactor, con el factor coadyuvante de la dirección del viento, que impulsa los polvos hacia la factoría. Calcio y magnesio tienen su origen fundamental en los silicatos presentes en el suelo y en una cantera de piedra caliza situada en las proximidades de la fábrica. Otra fuente, aunque minoritaria, de estos elementos, pueden ser las materias primas utilizadas en la formulación de los abonos. El níquel procede básicamente de las instalaciones de acero inoxidable de la planta, y el cinc, del polvo presente en el ambiente.



Figura 5.17.

Espectros fotoelectrónicos del  $O_{1s}$  de las telas nuevas a) y usadas colocadas cerca de la entrada, n<sup>o</sup>2, b) o en la salida del reactor, n<sup>o</sup>30, c).

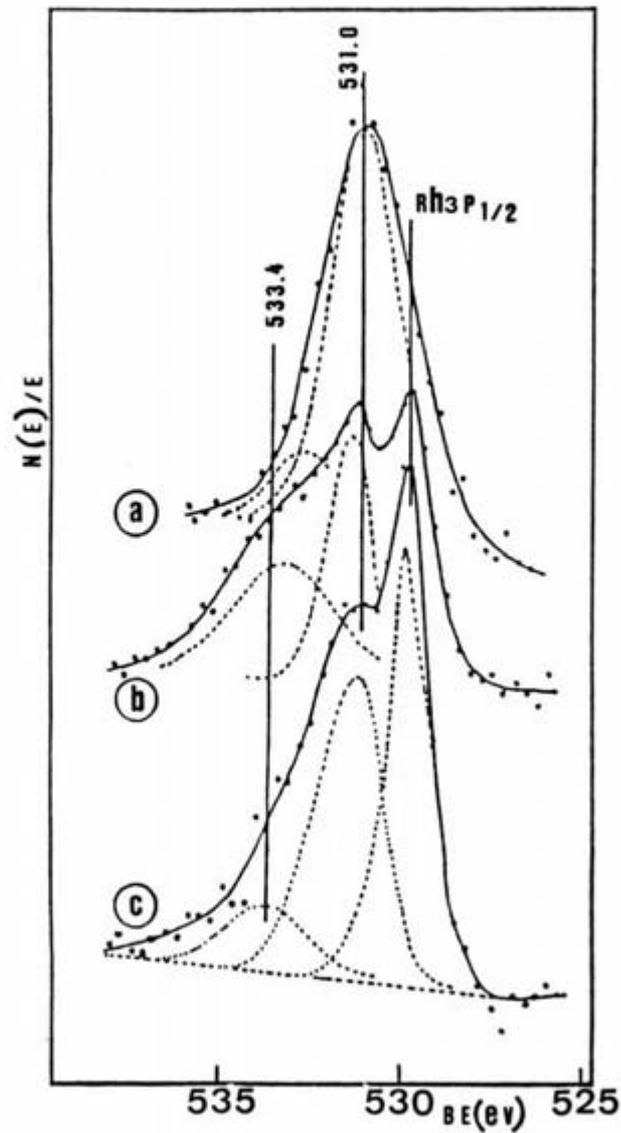
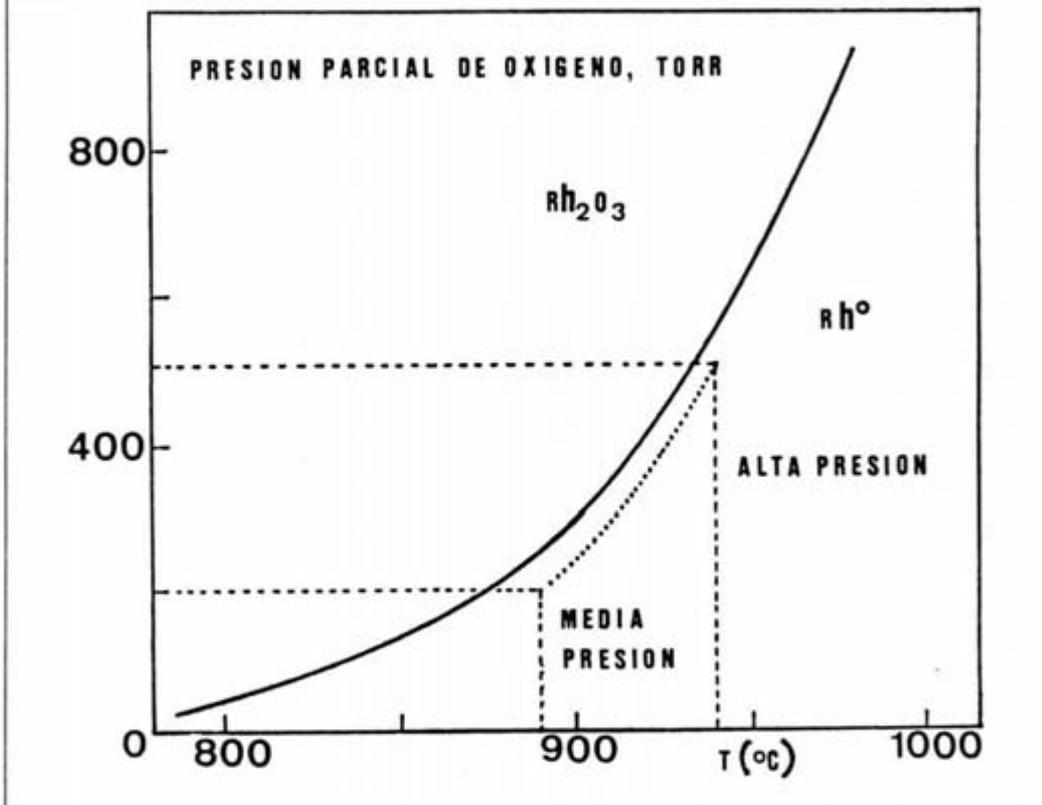


Figura 5.18.

Dependencia de la presión de oxígeno con la temperatura para la formación de  $Rh_2O_3$  en una aleación de Pt-Rh (10).



5.1.3. Caracterización morfológica y química de las telas de aleación con base paladio.

5.1.3.1. Características generales.

El vapor de  $\text{PtO}_2$  se transporta por la corriente gaseosa y eventualmente se deposita en las partes más frías del sistema. Como se ha dicho anteriormente en el capítulo 3, sección 3.3., la intercalación de un paquete de telas de aleación con base paladio justamente debajo del reactor, es una alternativa muy atractiva para la recuperación del platino. Sin embargo, incluso considerando los avances tecnológicos conseguidos en la recuperación de platino por aleaciones con base paladio, los cambios estructurales implicados en este proceso no se conocen bien. En este apartado se estudian los cambios en la morfología, composición y estado químico operados en las telas de paladio durante el proceso de recuperación en la planta de alta presión de *ASUR (Cartagena)*.

Se han investigado dos paquetes diferentes de telas de aleación de paladio, correspondientes a las operaciones 39/1 y 35/2, cuyas principales características se han referenciado en el apartado 5.1.1.. Un resumen de las más interesantes en el presente estudio se encuentra en la **tabla 5.12.**



Tabla 5.12.			
Material recuperado en las dos Unidades.			
<i>Unidad</i>	<i>Tiempo</i> (días)	<i>NH<sub>3</sub> conv.</i> (* 1000 kg.)	<i>Pd perdido, %<sup>(\$)</sup></i>
I (Tipo S)	72	5728	26.70
II (Tipo M)	84	6995	40.88
<i>Unidad</i>	<i>Pt recup., %<sup>(*)</sup></i>	<i>Rh recup., %<sup>(*)</sup></i>	<i>Pd recup., %<sup>(\$)</sup></i>
I	50.28	20.80	73.30
II	56.22	15.65	59.12
(*) sobre pérdida bruta		(\$) sobre instalado neto	

La disposición de las telas en los paquetes recuperadores es la correspondiente al capítulo 4, subapartado 4.2.2.2., figura 4.4.. Las características de dichas telas determinadas en el presente estudio, permiten completar la tabla 4.9., subapartado 4.2.2.2., y se han reflejado en la tabla 5.13..



Tabla 5.13.

Características de las telas en las dos Unidades estudiadas

Unidad	Paquete recuperador				Megapyr		
	Comp.	N <sup>o</sup> telas	$\phi$ hilo (mm)	luz malla (mm)	N <sup>o</sup> telas	$\phi$ hilo (mm)	luz (mm)
I	Pd-Cu(5)	5	0.177	0.6	8	0.3	1.2
		2	0.096	0.2			
II	Pd-Ni (5)	7	0.123	0.3	8	0.3	1.0



5.1.3.2. Estudio de las telas nuevas.

En la **figura 5.19.** puede apreciarse el aspecto que ofrece una muestra de tela recuperadora nueva, Pd-Cu(5),  $\phi_{\text{hilo}} = 0.177$  mm.

Una micrografía de una muestra con idéntica composición, y  $\phi_{\text{hilo}} = 0.096$  mm., **figura 5.21.**, permite observar en detalle que los hilos nuevos aparecen limpios, sólo con unas pocas huellas producidas presumiblemente durante los procesos de extrusión y/o manejo. No se observó contraste cristalográfico SEM, lo que implica la existencia de una estructura amorfa, al menos de 20 nm de grosor, y constituida por óxidos superficiales y/o capas muy deformadas durante el proceso de fabricación. Además, el análisis EDX a lo largo de secciones transversales del hilo mostró una distribución uniforme de los elementos de la aleación (Cu en la Unidad I y Ni en la Unidad II).

La información del estado químico del paladio sobre la superficie se obtiene de los espectros XPS. El doblete Pd3d del Pd en las telas nuevas, **figura 5.23.**, muestra el pico más intenso Pd3d<sub>5/2</sub> a una energía de enlace de 336.7 eV, **tabla 5.14.** Este valor es aproximadamente 1.7 eV superior al esperado para el paladio metálico, y concuerda



satisfactoriamente bien con el desplazamiento de aproximadamente 2 eV hacia energías de enlace superiores de los picos del Pd3d encontrados por *Légare y cols. (1981)* cuando una cara de un monocristal de Pd (111) se expuso a 1 atm de oxígeno a 550°C. Por tanto, en concordancia con los resultados SEM, la superficie de los hilos nuevos de Pd está recubierta por una capa de PdO.

**Tabla 5.14.**  
**Energías de enlace (eV) de las líneas más intensas**

Muestra	O1s	Pt4f <sub>7/2</sub>	Pd3d <sub>5/2</sub>	Rh3d <sub>5/2</sub>
Nueva	530.5	---	336.7	---
S-1	529.8	71.6	335.9	309.1
S-4	529.4	72.6	336.7	310.0
S-7	532.7	74.2	338.6	309.5
M-3	531.1	71.7	336.1	309.7
M-7	531.7	73.7	338.6	309.8
V-1	531.8	74.0	---	309.0 (310.1)
V-2	530.1	74.0	---	309.5



Fig. 5.19. Muestra de tela recuperadora nueva, Pd-Cu(5).

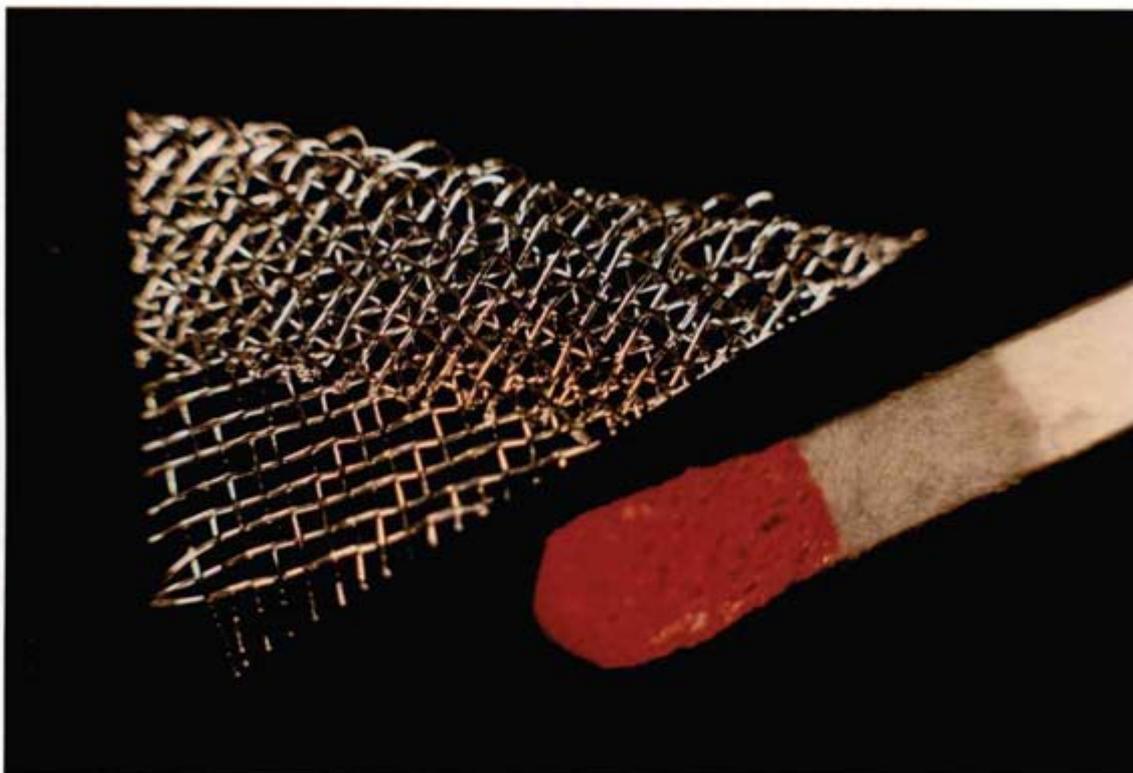


Fig. 5.20. Muestra de tela recuperadora usada nº7, Pd-Cu(5).



Figura 5.21. Muestra de tela recuperadora nueva, Pd-Cu(5)

Figura 5.22. Muestra de tela usada n<sup>o</sup>7 de Pd-Ni(5), con una profunda recristalización y labrado térmico.

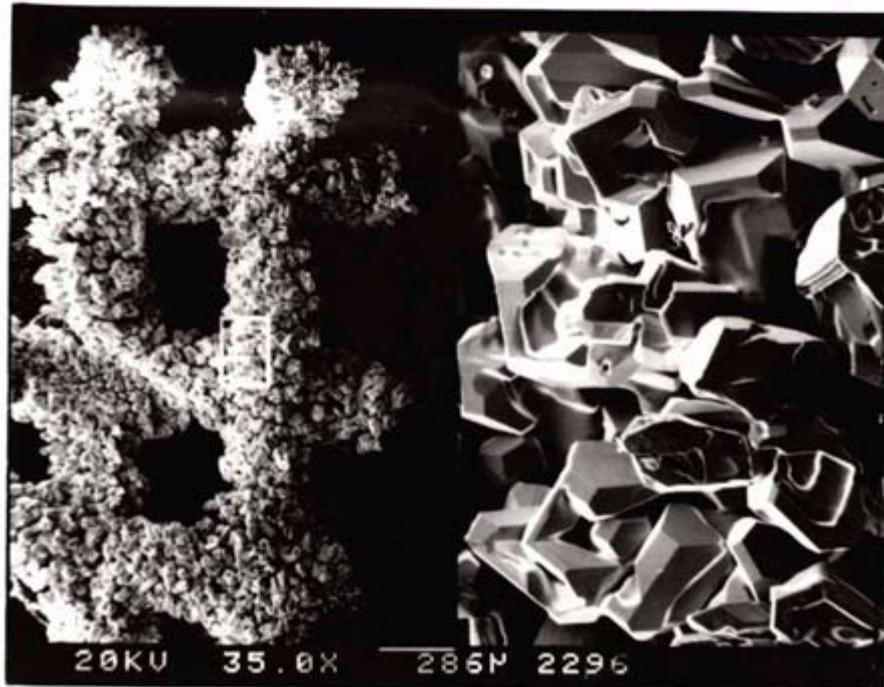
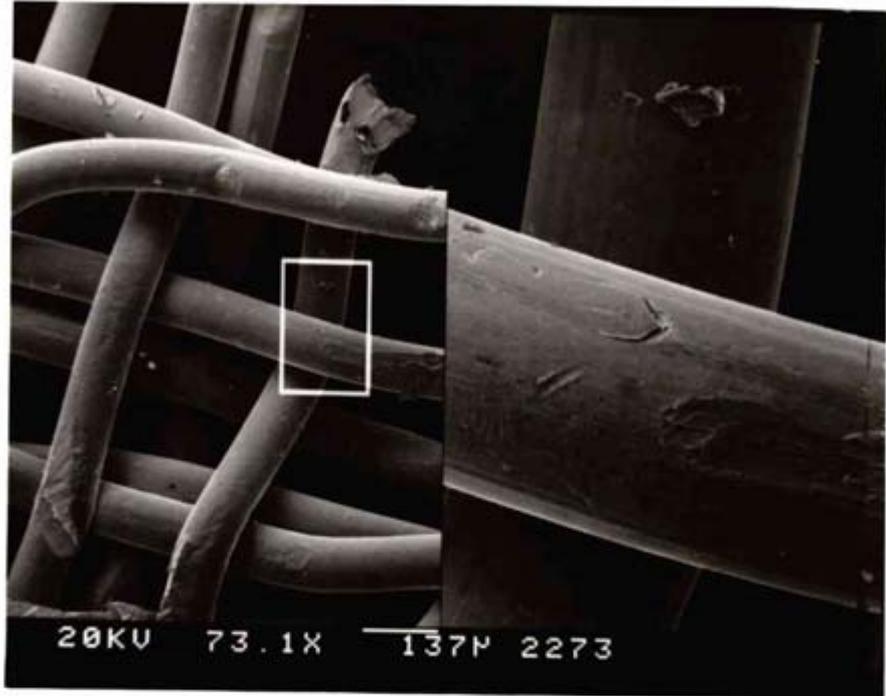
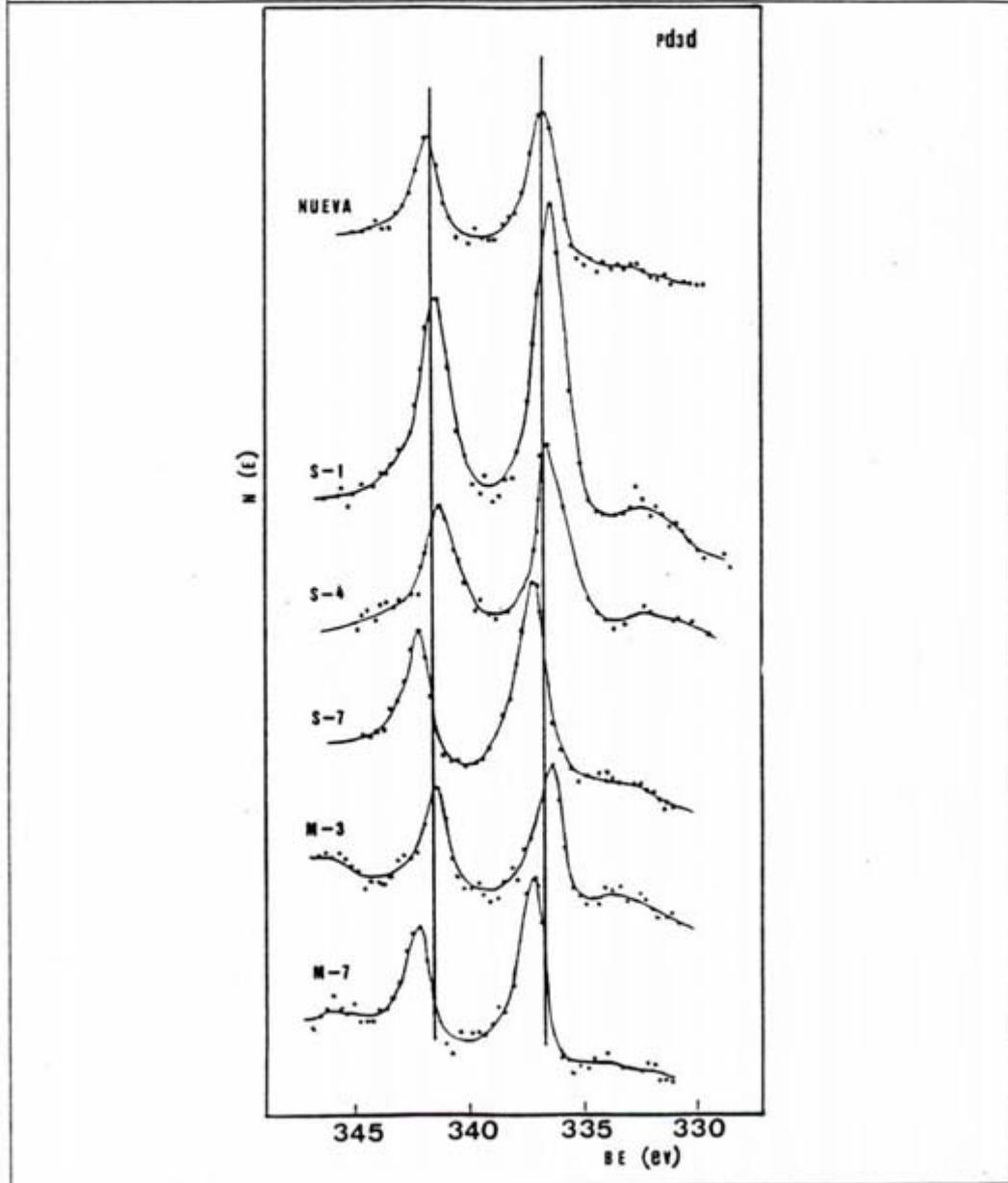


Figura 5.23.

Espectros fotoelectrónicos del Pd3d de las telas de captación en las Unidades I y II. Los números denotan la posición dentro del paquete.



### 5.1.3.3. Estudio de las telas usadas.

Durante el proceso de recuperación, una fracción importante del platino y el rodio perdidos del catalizador de platino-rodio en el quemador de amoniaco es atrapado por las telas de captación de aleación de paladio. Adicionalmente, tienen lugar pérdidas significativas de paladio de estas telas, como se muestra en la **tabla 5.12.** Independientemente del mecanismo de captación, durante el proceso tienen lugar importantes cambios morfológicos y químicos de las telas.

Los **cambios geométricos** se ilustran nítidamente a simple vista si se comparan las **figuras 5.19.** y **5.20.**, correspondientes a sendas muestras de tela nueva y usada de la Unidad I.

A nivel microscópico, como se ilustra en la **figura 5.22.**, con relación a la **5.21.**, puede observarse que el diámetro de los hilos aumenta drásticamente. Este efecto depende del diámetro inicial del hilo en la tela de captación nueva, y también de la posición relativa de la tela dentro del paquete. Las telas más cercanas al paquete catalítico sufren un mayor aumento de diámetro que las localizadas a la salida. Por otro lado, la influencia del diámetro inicial del hilo se ve claramente si se comparan los comportamientos de las telas de



las Unidades I y II. En efecto, la discontinuidad observada en el aumento del diámetro en la Unidad I, **figura 5.24.**, es debida al cambio en el diámetro del hilo de las dos últimas telas, como se muestra en la **tabla 5.13.**

Durante la recuperación de platino ocurren importantes **cambios morfológicos** en las aleaciones de paladio. Como también se ilustra en la **figura 5.22.**, la apariencia lisa de los hilos en las telas nuevas prácticamente desaparece en las usadas debido a recristalización y 'faceting', *Davison (1974)* y *Fierro y cols. (1988)*, característica que también se observó en los hilos del catalizador de platino-rodio. Como se verá más adelante, la composición química de la superficie de los hilos está fuertemente influida por la posición de la tela en el paquete y por la orientación con respecto a la corriente (anverso y reverso). Sin embargo, estas características no pudieron correlacionarse con los cambios morfológicos, por lo que parece que estos últimos son exclusivamente de origen térmico.

En tercer lugar, durante el proceso de recuperación ocurren importantes **cambios en la composición superficial** de las aleaciones de captación de paladio. Los componentes de aleación minoritarios, cobre en la Unidad I y níquel en la Unidad II, inicialmente presentes en las telas nuevas, ya no



podieron ser detectados por EDX ni XPS. En cambio, los componentes mayoritarios, paladio, platino y rodio, se detectaron y cuantificaron fácilmente. Los espectros XPS de estas especies químicas sobre la superficie de los hilos de la tela de las dos Unidades están dados en las **figuras 5.23., 5.25. y 5.26.**, respectivamente, y las correspondientes energías de enlace para las líneas más intensas,  $O1s$ ,  $Pt4f_{7/2}$ ,  $Pd3d_{5/2}$  y  $Rh3d_{5/2}$ , se resumen en la **tabla 5.14.** El pico del  $O1s$  es, en general, muy ancho, debido a la posibilidad de estar químicamente enlazado a los tres elementos y a la presencia de más de una especie de oxígeno. Con propósitos comparativos, se han incluido también las energías de enlace de los elementos correspondientes en las telas gastadas del catalizador (muestras V-1 y V-2).

A partir de los espectros de las **figuras 5.23. y 5.25.** y la correspondiente energía de enlace en la **tabla 5.14.** se observaron importantes diferencias en los picos  $Pd3d$  y  $Pt4f$ , dependiendo de la posición de la tela en el paquete. La energía de enlace del pico  $Pd3d_{5/2}$  para las telas S-1, S-4 y M-3 en el rango 335.9-336.7 eV concuerda satisfactoriamente con los datos de la literatura para  $PdO$ , *Hilaire y cols.* (1984). Sin embargo, la energía de enlace para los mismos niveles en las telas colocadas justo en la base del paquete de captación (telas S-7 y M-7) es ligeramente superior (338.6



eV), en concordancia con el valor de 337.8 eV registrado para  $\text{Pd}3d_{5/2}$  en  $\text{PdO}_2$ , e indica claramente la presencia de especies de Pd altamente oxidadas. Una tendencia similar se observa también para el pico  $\text{Pt}4f_{7/2}$ . La energía de enlace de esta línea para las telas S-1, S-4 y M-3 en el rango 71.6-72.6 eV es sustancialmente superior a la del platino metálico (70.9 eV), indicando la presencia de especies oxidadas, como PtO. Los picos más intensos de platino se desplazan hacia energías de enlace superiores en las telas situadas a la salida (S-7 y M-7) sugiriendo la presencia en estas telas de especies incluso más oxidadas, es decir,  $\text{PtO}_2$ .

Por el contrario, la energía de enlace de la línea  $\text{Rh}3d_{5/2}$ , figura 5.26., tabla 5.14., parece ser esencialmente la misma, bien en el catalizador de platino-rodio o en las telas de aleación de paladio, e independiente de la posición de la tela en el paquete. Los valores de energías de enlace para el pico  $\text{Rh}3d_{5/2}$  en el rango 309.1-309.8 eV concuerdan con el valor de 309.6 eV para dicha línea en el  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , lo que indica que la especie  $\text{Rh}^{3+}$  es la principal especie de rodio tanto en el catalizador como en las telas de captación. La única excepción es en la tela V-1, en la que una segunda línea  $\text{Rh}3d_{5/2}$  a 310.1 eV solapa con la energía de enlace superior del pico más intenso que tiene al lado, indicando la presencia de alguna especie de  $\text{Rh}^{4+}$  junto con los iones mayoritarios de



Rh<sup>3+</sup>.

A partir de las intensidades de los picos más intensos, Pd3d<sub>5/2</sub>, Pt4f<sub>7/2</sub> y Rh3d<sub>5/2</sub> en las figuras 5.23., 5.25. y 5.26., respectivamente, se han calculado las relaciones atómicas Pt/Pd y Rh/Pd usando las intensidades de los picos promediadas para el número de acumulaciones y los factores de sensibilidad publicados para estos niveles, *Wagner y cols. (1981)*. De los resultados resumidos en la tabla 5.15. puede deducirse que la concentración superficial de platino y rodio recuperado en la Unidad II es superior a la de la Unidad I, como se espera del diámetro inferior de los hilos de paladio en la primera. Por otro lado, la falta de datos fiables hace difícil establecer una correlación entre la composición y la posición de la tela en el paquete, excepto para el rodio, que parece estar principalmente concentrado en las primeras telas de paladio.



Tabla 5.15. Relaciones atómicas superficiales XPS		
Muestra	Pt/Pd	Rh/Pd
S-1	0.98	0.33
S-4	0.59	0.20
S-7	0.91	0.12
M-3	1.21	0.56
M-7	2.06	0.47

Una información adicional de la distribución de los elementos se obtuvo por EDX para los anversos y reversos de las telas. En la **tabla 5.16.** se ha reflejado la composición de los elementos mayoritarios, platino, paladio y rodio, para las muestras de telas recuperadoras pertenecientes a la UAN I.



Tabla 5.16.

Relaciones atómicas EDX M/Pd (M = Pt, Rh) en las telas recuperadoras de la UAN I. (tipo S)

Muestra	Pt/Pd		Rh/Pd	
	Anverso	Reverso	Anverso	Reverso
1	2.29	0.96	0.52	0.19
2	1.97	1.81	0.36	0.22
3	1.24	0.95	0.18	0.17
4	1.47	0.76	0.16	0.13
5	0.99	0.65	0.14	0.073
6	1.37	1.23	0.086	0.18
7	1.26	1.08	0.041	0.10

La figura 5.27. se ha obtenido a partir de la tabla 5.16.. En general, para una tela dada, el anverso es más rico en platino y rodio que el reverso, especialmente en las telas situadas a la salida del reactor, y los valores promedio son similares a los obtenidos por XPS para las capas más externas. Es también evidente que las relaciones atómicas disminuyen con el aumento de la distancia entre la tela y el reactor. Es importante insistir en que el rodio sólo se detectó apreciablemente en el anverso de las telas cercanas al



reactor.

Figura 5.24.

Aumento relativo del diámetro de hilo de las telas de aleación de Pd, en función de la posición ocupada en el paquete.

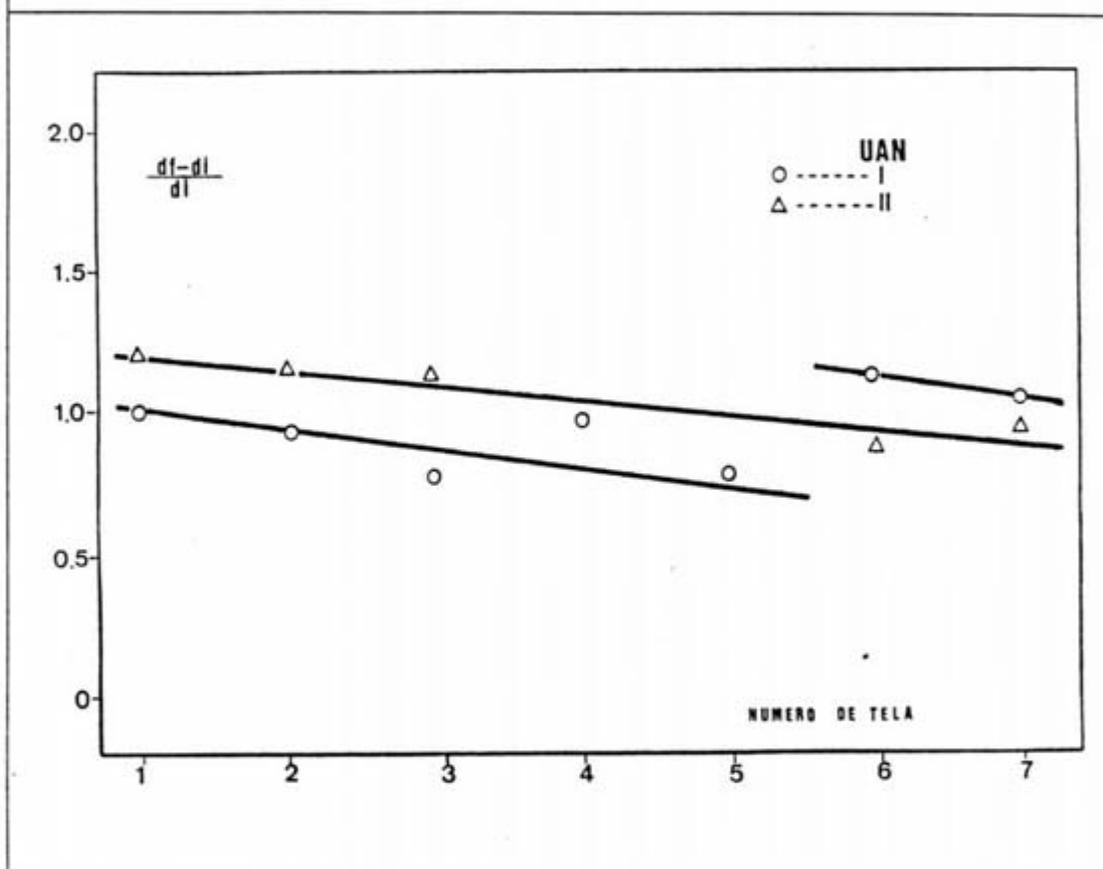


Figura 5.25.

Espectros fotoelectrónicos del  $Pt4f_{7/2}$  de las telas de captación usadas, en las Unidades I(S) y II(M). Los números denotan la posición dentro del paquete.

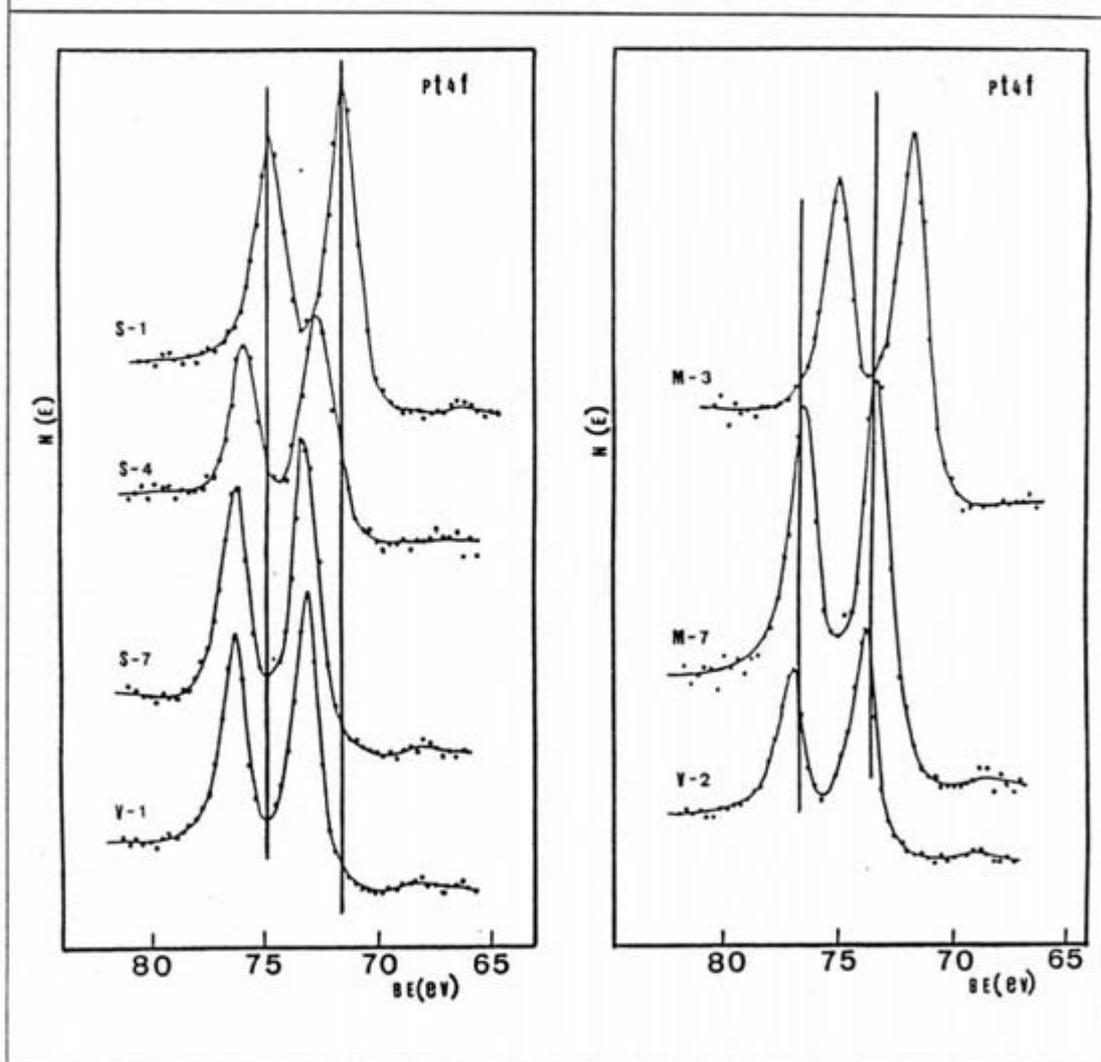


Figura 5.26.

Espectros fotoelectrónicos del  $Rh3d_{5/2}$  de las telas de captación usadas, en las Unidades I(S) y II(M). Los números denotan la posición dentro del paquete.

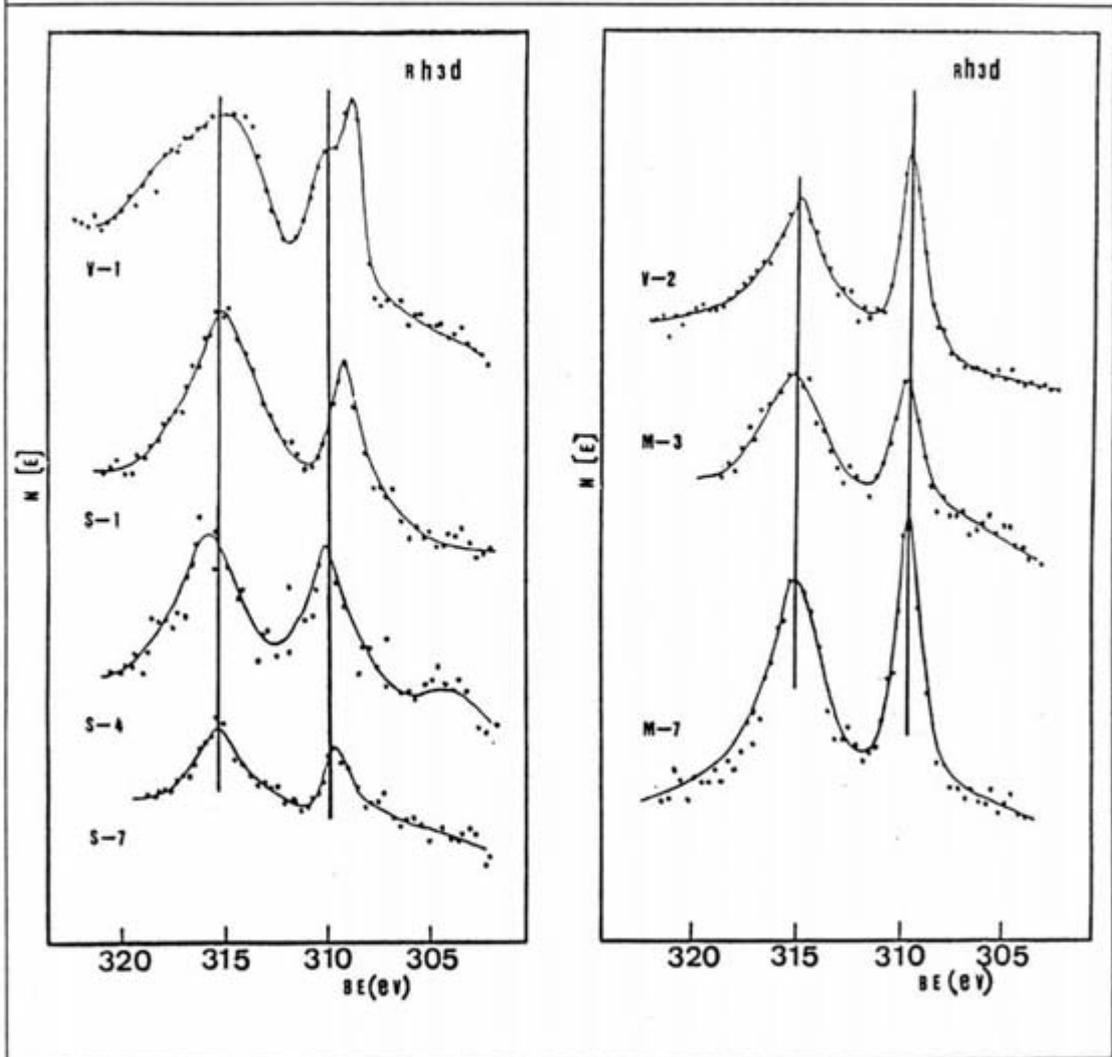
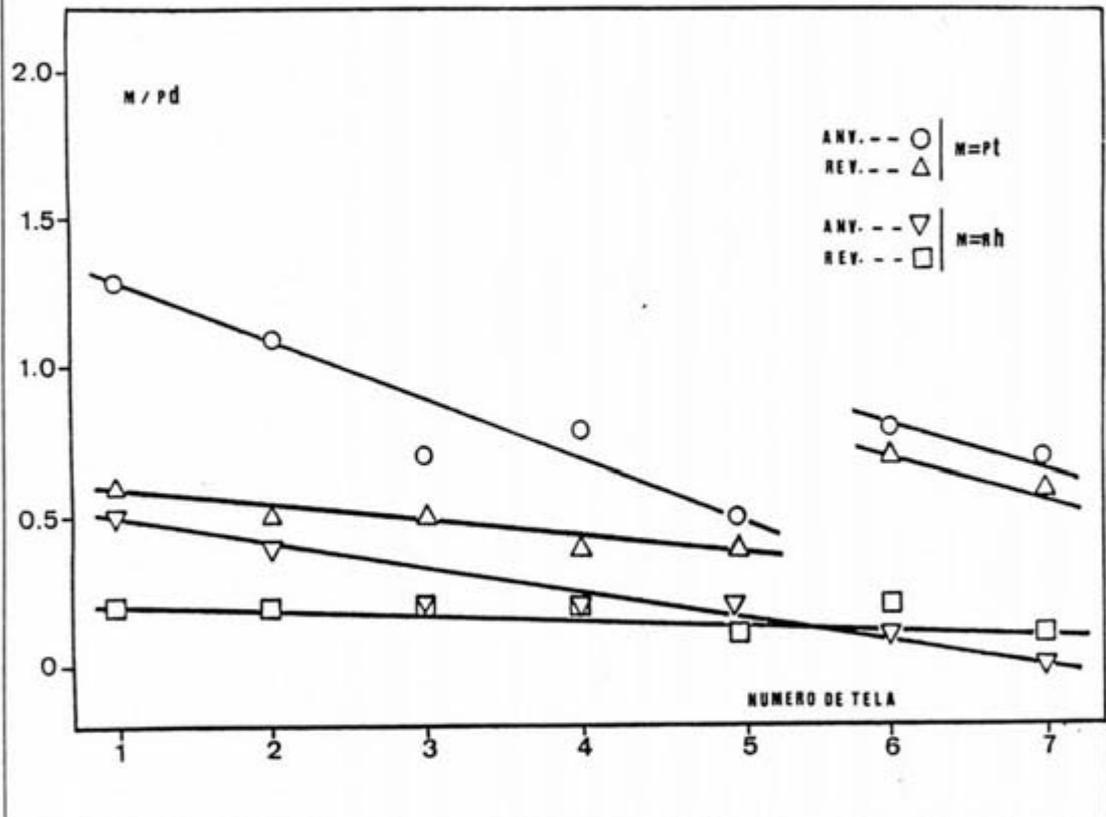


Figura 5.27.

Variación de la relación M/Pd (M = Pt, Rh) con la posición de la tela de aleación de Pd dentro del paquete; UAN I.



Los perfiles realizados en una sección transversal del hilo para dos muestras pertenecientes a las telas 1 ( $\phi_{\text{hilo}} = 0.177$  mm) y 7 ( $\phi_{\text{hilo}} = 0.096$  mm) obtuvieron los resultados reflejados en la tabla 5.17..

Tabla 5.17.		
Relaciones atómicas EDX Pt/Pd para las secciones transversales de los hilos en la UAN I. (tipo S).		
Punto de toma de muestra	Tela 1	Tela 7
Norte	0.42	0.52
Sur	0.57	0.58
Este	0.38	0.49 (R)
Oeste	0.56	0.58 (A)
Centro	0.39	0.54

A= Anverso; R= Reverso.

Puede apreciarse que el platino se difunde bien hasta el interior del núcleo del hilo, siendo las variaciones de concentración en los distintos puntos poco importantes con



relación al centro, sobre todo en la tela 7, cuyo diámetro de hilo es inferior al de la tela 1.

La observación de dicha sección transversal para un hilo de la tela 1, figura 5.28., permite observar que la recristalización afecta hasta el núcleo del hilo, mientras que en la tela 7, figura 5.29., el núcleo del hilo conserva su aspecto liso original.

En la tabla 5.18., aparecen los resultados de los análisis EDX para las distintas muestras de las telas en la UAN II.



Tabla 5.18.

Relaciones atómicas EDX M/Pd (M = Pt, Rh) en las telas recuperadoras de la UAN II. (Tipo M).

Muestra	Pt/Pd		Rh/Pd	
	Anverso	Reverso	Anverso	Reverso
1	2.21	2.21	0.65	0.36
2	4.55	2.30	0.53	0.33
3	4.08	1.24	0.98	0.088
5	1.58	0.61	0.32	0.12
6	1.68	0.66	0.31	0.075
7	1.09	0.72	0.21	0.064

El anverso de la tela n<sup>o</sup>1 apareció muy contaminado, habiéndose detectado hierro y aluminio provenientes con toda probabilidad de la aleación de MEGAPYR.

A partir de los datos de la tabla 5.18. se ha construido la figura 5.30.. En ella puede apreciarse que la tendencia general es similar a la observada en la UAN I, aunque platino y rodio son aquí más abundantes, probablemente debido al inferior diámetro inicial del hilo. Debe prestarse también



atención a una mayor dispersión de los resultados, como consecuencia de un deterioro más profundo de la tela y una mayor dificultad en la separación del soporte grueso de Megapyr. La concentración de platino y rodio disminuye con la distancia al reactor, y el rodio se encuentra principalmente en el anverso de las primeras telas. Las relaciones Pt/Pd y Rh/Pd son de nuevo mayores en el anverso que en el reverso. Las diferencias en la composición entre el anverso y el reverso indican que la distribución de platino y rodio en una sección transversal del hilo de las telas gastadas no es uniforme. Sin embargo, el análisis del perfil llegó a ser insatisfactorio debido a que la recristalización afecta al núcleo completo del hilo.

Como se comentó anteriormente, los espectros XPS revelaron que la superficie del hilo del paladio de captación gastado contiene especies oxidadas, es decir, PdO, PtO y Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto era de esperar, ya que las aleaciones de Pt-Pd se oxidan más fácilmente que sus respectivos componentes simples, *Hilaire y cols.* (1984). También se espera que las especies más oxidadas, como PdO<sub>2</sub> y PtO<sub>2</sub>, estén presentes en la superficie de los hilos de las telas colocadas bastante lejos de la salida del reactor. El rodio está exclusivamente presente como partículas de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **figura 5.31.**, anverso de la tela 1 en la UAN II, con casi las mismas características morfológicas observadas en



la superficie de las telas catalíticas desactivadas de platino-rodio. Esto sugiere que las partículas de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  en el paquete de captación de aleación de paladio pueden haber sido depositadas mecánicamente por la corriente gaseosa que arrastra las partículas de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  separadas de las telas de catalizador situadas aguas arriba.

Igualmente puede observarse en la figura 5.31. que los hilos de la aleación de paladio han sufrido un labrado térmico conducente a un desplazamiento de planos cristalinos. La geometría de los cristales es variada, y en las caras lisas de los mismos el componente mayoritario es el  $\text{Pt}^0$  aleado con el  $\text{Pd}^0$  procedente de la reducción del  $\text{PtO}_2$  evaporado de las telas catalíticas. Los análisis EDX en esta micrografía revelaron que el  $\text{Pt}^0$  y el  $\text{Pd}^0$  aparecen aproximadamente en la misma proporción, mientras que el rodio es el componente minoritario (% atómico: Pt=41.11; Pd=46.10; Rh=12.80).

Con objeto de conocer la extensión de las capas oxidadas en las telas de aleación de paladio gastadas, se llevó a cabo una reducción a temperatura programada para la tela S-7 (UAN I).. La pérdida de peso sobre la reducción de hidrógeno correspondió a una relación atómica O/(Pt+Pd) de 0.03, un valor muy inferior al esperado teóricamente (1 para  $\text{PdO} + \text{PtO}$  y 2 para  $\text{PdO}_2 + \text{PtO}_2$  para los óxidos del núcleo). Por tanto,



el proceso de oxidación se confina a unas pocas capas exteriores sobre la superficie del hilo.

Figura 5.30.

Variación de la relación M/Pd (M = Pt, Rh) con la posición de la tela de aleación de Pd dentro del paquete; UAN II.

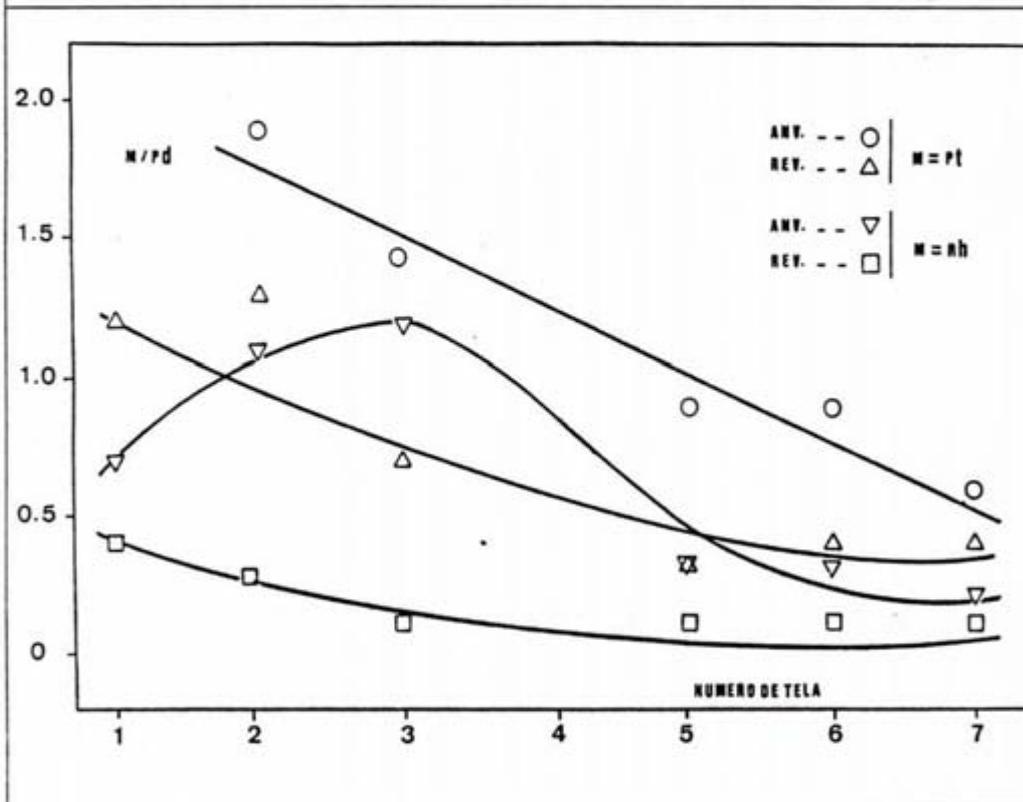


Figura 5.28. Sección transversal de un hilo de tela recuperadora usada n<sup>o</sup> 1, Pd-Cu(5).

Figura 5.29. Sección transversal de un hilo de tela recuperadora usada n<sup>o</sup> 7, Pd-Cu(5).

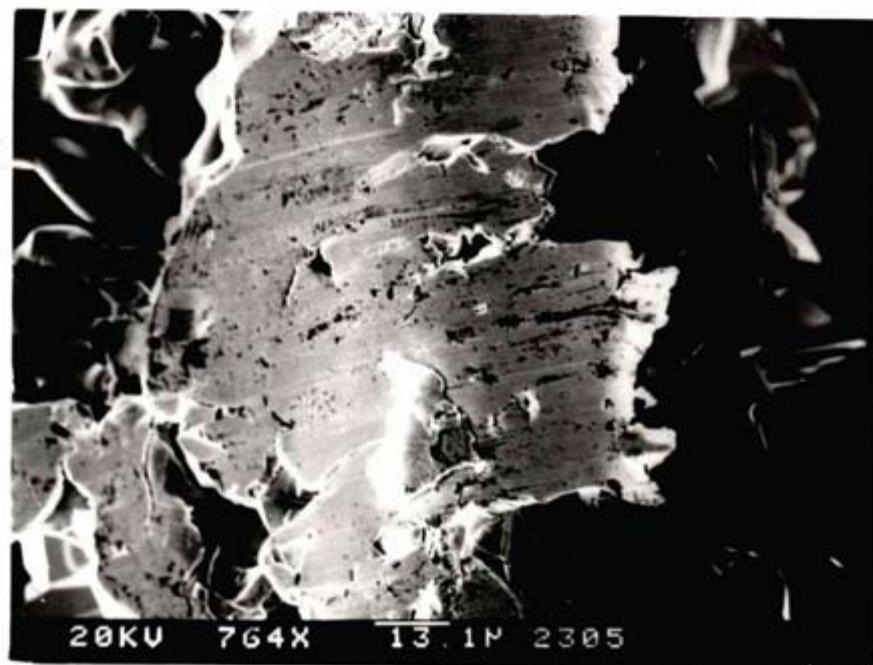
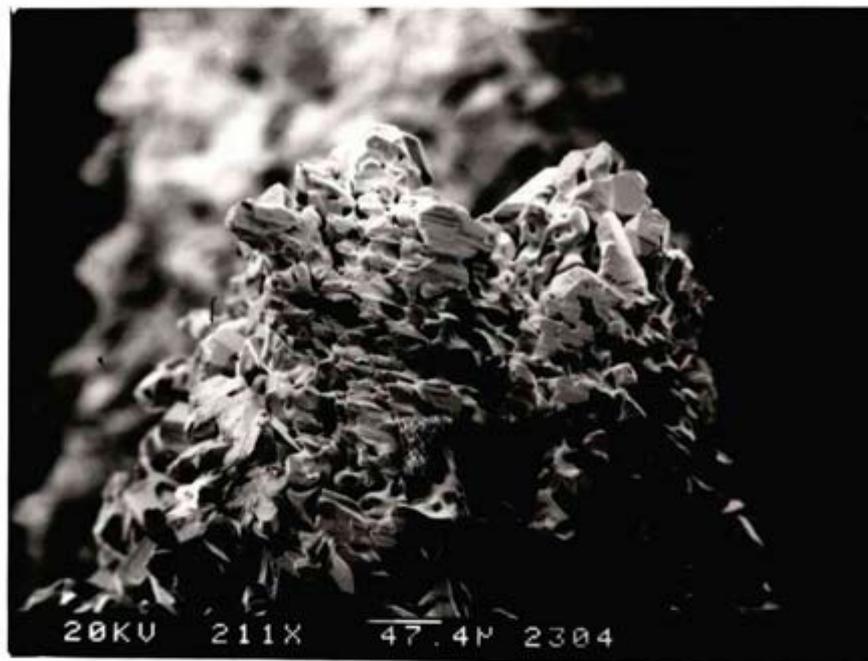
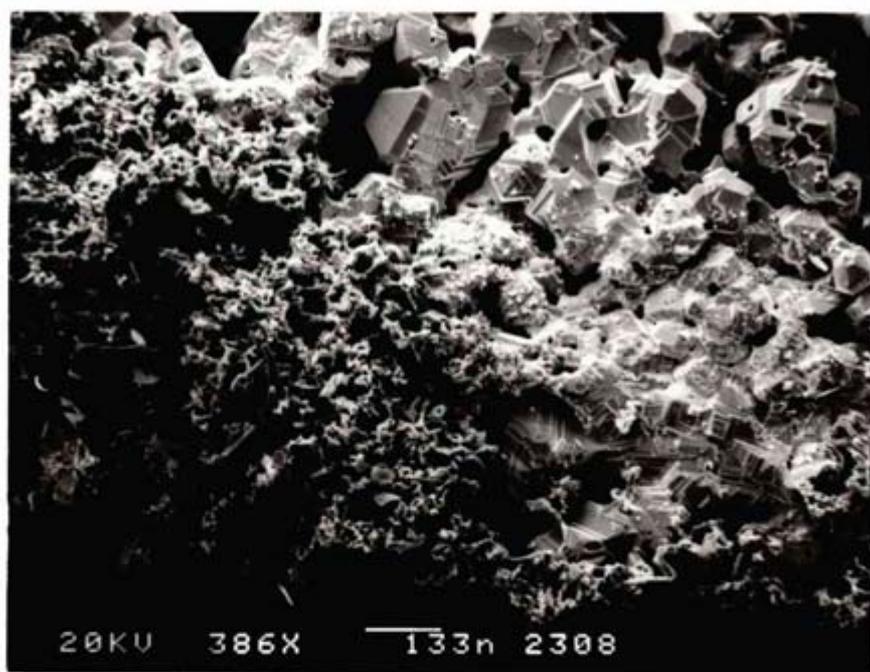


Figura 5.31. Aspecto de las partículas de óxido de rodio sobre las telas usadas de aleación de paladio.



**Determinación de impurezas en las telas recuperadoras usadas.**  
(Tablas 9-12 del ANEXO).

Se han realizado análisis por AAS para determinar el contenido de impurezas en las telas recuperadoras correspondientes a las operaciones 39/1, 41/1, 35/2 y 42/2..

La impureza presente en mayor concentración fue el *Fe*, (excepto en la operación 39/1, que no se detectó) seguida de *Ca*, *Mg* y *Ni*. En menor proporción se registraron *Pb*, *Zn* y *Cu*.

El análisis de la variación de la concentración de impurezas al avanzar aguas abajo en el paquete recuperador no aportó información adicional.



#### 5.1.3.4. Discusión.

Aunque las pérdidas de platino se deben a la evaporación de  $\text{PtO}_2$ , los procesos de aleación posteriores que tienen lugar sobre las telas de paladio ocurren en estado metálico. Consiguientemente, parecen estar involucrados dos procesos concurrentes, la adsorción de  $\text{PtO}_2$  sobre la superficie de los hilos de aleación de paladio, seguida por una subsiguiente etapa de reducción. La reducción del  $\text{PtO}_2$  adsorbido se espera que ocurra debido al nivel de conversión de amoníaco en la reacción de oxidación, que bajo las condiciones experimentales es del 89-96%. Esto indica que una pequeña fracción del amoníaco no convertido está todavía presente a la salida del reactor, y actuará como agente reductor, especialmente en las telas más próximas al convertidor, donde la concentración de amoníaco es presumiblemente superior. Esta hipótesis de trabajo está también soportada por el hecho de que el platino y el paladio sobre los hilos de captación en las telas de la base están más profundamente oxidados que los situados en la parte superior del paquete, **figuras 5.23. y 5.25., tabla 5.14..**

El platino metálico formado justamente en la superficie del hilo de aleación de paladio puede alearse posteriormente. De las micrografías SEM, **figura 5.22.,** y el análisis XPS,



figuras 5.23. y 5.25., puede concluirse que tienen lugar importantes cambios morfológicos y químicos durante la aleación, los primeros exclusivamente de origen térmico. Los hechos de que la mayor parte del platino se recupera en las telas superiores y de que la relación atómica Pt/Pd en el anverso es mayor que en el reverso de las telas, figuras 5.27. y 5.30., implica que el mecanismo de recuperación es direccional y que la difusión del platino hacia el núcleo del hilo no puede restaurar una distribución uniforme de los elementos de la aleación. Estos resultados conducen a la conclusión de que la aleación del Pt<sup>0</sup> y el Pd<sup>0</sup> no es tan rápida como se sugirió previamente, *Hatfield y cols (1983)*.

Por el contrario, la captación de rodio parece seguir un mecanismo bastante diferente al del platino. Como se muestra en un estudio previo, *Fierro y cols. (1988)*, la superficie de las telas catalíticas de platino-rodio llega a estar altamente enriquecida en partículas nodulares de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al final de la vida del catalizador. En estas circunstancias, las partículas débilmente enlazadas de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden eliminarse mecánicamente por la corriente gaseosa y arrastrarse lejos del reactor. Consideraciones simples de flujo permiten deducir que las partículas de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen mayores posibilidades de depositarse en el anverso de las telas superiores que en el reverso de las telas de la base del paquete. La micrografía



SEM, figura 5.31., de las partículas de  $Rh_2O_3$  en el anverso de las telas de aleación de paladio muestra las mismas características morfológicas que las partículas del catalizador, dando de este modo consistencia al origen mecánico de las partículas de  $Rh_2O_3$  durante la recuperación de rodio.

Del estudio realizado se ponen de manifiesto las diferencias en el mecanismo de recuperación existentes entre los dos tipos de hilos para ambos paquetes recuperadores. En el tipo S la difusión del  $Pt^0$  hacia el núcleo del hilo es muy buena, ya que las diferencias de concentración son pequeñas entre la superficie y el núcleo, tabla 5.17.. Esta hipótesis también se confirma de la comparación entre las relaciones Pt/Pd para anverso y reverso de cada tela, ya que la disminución media observada al pasar de uno a otro es, para los hilos gruesos, 34%, y para los finos, 14%.

En el tipo M, el avanzado estado de deterioro de los hilos no permitió realizar perfiles de concentración en las secciones transversales de los mismos, como ya se ha visto. Sin embargo, la relación Pt/Pd presenta valores mayores y experimenta un descenso porcentual mucho más brusco que en el tipo S, al pasar de anverso a reverso en cada tela; exceptuando la primera, en la que no hay diferencia entre



ambos lados, el valor medio del descenso para las cinco restantes es del 55%.

Puede deducirse que la difusión del  $Pt^0$  en los hilos de la tela recuperadora tipo M es peor que en los de tipo S, ya que la mayor proporción del mismo se difunde en las capas superficiales del anverso, descendiendo más acusadamente la relación  $Pt/Pd$  conforme se profundiza en el interior del hilo. Teniendo en cuenta la resolución de la técnica EDX, puede decirse que en los hilos de las telas del tipo M la mayor concentración de  $Pt^0$  se encuentra a una profundidad de aproximadamente  $1 \mu m$ . Por el contrario, la difusión en los hilos de las telas recuperadoras tipo S es mucho más homogénea en todo su interior, ya que las concentraciones de  $Pt^0$  son ligeramente superiores en la superficie del anverso de los hilos y van disminuyendo ligeramente conforme se penetra en el seno de los mismos.

Respecto a la relación  $Rh/Pd$ , en los hilos de las telas gruesas del tipo S es mayor en el anverso que en el reverso, con una diferencia media entre ambos del 35%. En cambio, para los de las telas finas tiene lugar el fenómeno inverso, ya que la disminución de la relación ocurre desde el reverso al anverso, con un valor medio del 56%. Los hilos de las telas recuperadoras tipo M presentan una disminución media de la



relación Rh/Pd entre anverso y reverso, del 64%.

La indetectabilidad por EDX y XPS del cobre en las telas de la Unidad I y del níquel en las telas de la Unidad II indica que estos elementos de aleación minoritarios inicialmente presentes en las muestras nuevas han sido completamente eliminados en la operación. El proceso puede incluir varias etapas, es decir, segregación superficial, oxidación, y posterior separación por la corriente gaseosa de las partículas de óxido formadas. A las altas temperaturas de operación no puede excluirse la posible volatilización de algunos metales, especialmente el cobre.

Debe insistirse en que el tiempo de contacto de la corriente gaseosa con los hilos de captación de aleación de paladio es otro factor importante a considerar en el proceso. Como se muestra en las figuras 5.24. y 5.27., las últimas dos telas de la Unidad I con el diámetro de hilo más pequeño exhibían una capacidad superior de recuperación de platino. Esto es de esperar ya que los hilos más delgados tienen una mayor área de contacto por unidad de peso y una velocidad de difusión de platino superior que conduce a una distribución más uniforme de este metal dentro del hilo, tabla 5.17..

Del aumento relativo del diámetro del hilo de las telas de



aleación con base paladio durante el proceso de recuperación se evidencia claramente la importancia de los parámetros de diseño en orden a optimizar la eficiencia en plantas de ácido nítrico de alta presión.

Finalmente, la determinación de impurezas en las telas recuperadoras usadas para ambas Unidades obtuvo como elementos presentes en mayor concentración *hierro, calcio, magnesio y níquel*. Este resultado coincide con el encontrado para las telas catalíticas, suponiendo lógicamente el mismo origen para dichas impurezas en ambos tipos de telas.



5.1.4. Seguimiento de los metales preciosos y de las impurezas a través de la planta.

5.1.4.1. Introducción.

Bajo las severas condiciones experimentales impuestas por el proceso de oxidación de amoníaco de alta presión, las telas del catalizador están sometidas, como hemos visto, a un deterioro progresivo. Este se revela por la reestructuración superficial de los hilos del catalizador, *Flytzani - Stephanopoulos y cols. (1977); Pielaszek (1984) y McCabe y cols. (1986)*; la pérdida de actividad catalítica, *Philpott (1971); Contour y cols. (1977) y Pszonicka y Dymkowski (1978)*; y la pérdida de material catalítico, principalmente platino, *Nowak (1969); Rubel y cols. (1985) y Zabrzeski y Zmyslony (1987)*. Una parte importante del platino eliminado de los hilos de aleación de platino-rodio, puede recuperarse a la salida del reactor en las telas de paladio, en las cuales este metal se alea normalmente con otros, tales como cobre y níquel, para proporcionar mayor fuerza mecánica, *Holzmann (1969) y Heywood (1973 y 1982)*. Este proceso de captación, basado en la gran capacidad del paladio para alearse con el platino, no es definitivo y una fracción del platino y prácticamente todo el rodio perdido por los hilos del catalizador sobrepasan el paquete de captación, depositándose en otras partes de la planta, y especialmente en el filtro de



lana de vidrio colocado aguas abajo del reactor. El paladio sufre pérdidas idénticas al platino y al rodio; sin embargo no se conocen hasta la fecha estudios relativos a la localización del mismo en otras partes de la planta.

Ya que el oxígeno de la alimentación no se consume completamente en la reacción de oxidación del amoníaco, el platino, rodio y paladio son consecuentemente susceptibles de oxidarse, *Chaston (1969 y 1975)*, siendo  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  y  $\text{PdO}$  los óxidos más estables. Subsiguientemente, es creencia general que las mayores pérdidas de material ocurren en forma de estos óxidos, aunque presumiblemente pueden estar implicados mecanismos diferentes. Indudablemente la diferencia más importante radica en el hecho de que bajo las condiciones de operación los óxidos  $\text{PtO}_2$  y  $\text{PdO}$  son volátiles, mientras que el  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  no lo es, *Chaston (1975)*. Por tanto, el platino puede abandonar el reactor como  $\text{PtO}_2$  vapor, parte del cual es atrapado en el sistema de captación de paladio y el resto condensará probablemente en los componentes fríos de la planta. Similarmente, el paladio abandonará las telas de captación como  $\text{PdO}$  y seguirá el mismo camino que el  $\text{PtO}_2$ . El rodio, sin embargo, será arrastrado del reactor en forma de pequeñas partículas de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  por la corriente gaseosa, y se depositará mecánicamente en diferentes partes de la planta, dependiendo del tamaño de partícula y la velocidad de flujo



del gas.

Se ha demostrado recientemente la presencia del mismo tipo de óxidos mencionados anteriormente sobre los hilos del catalizador de platino-rodio, *Fierro y cols. (1988)* y sobre las telas de captación de base paladio, *Fierro y cols. (1989)*. Sin embargo, la evolución de estos óxidos y de las impurezas a través de los diferentes equipos de la planta no se había estudiado todavía, y por tanto, ése es el objetivo de este apartado.



5.1.4.2. Localización de los puntos de toma de muestra.

Las muestras para el análisis se tomaron de un conjunto de áreas seleccionadas en la planta, numeradas en la **figura 4.2.**, subapartado 4.2.2.1.. La identificación de las mismas se ha reflejado en la **Tabla 5.19.**

Tabla 5.19.		
Identificación de las muestras analizadas.		
Muestra	Identificación	Periodo
1	Polvo de sacudir el catalizador	36/2, 89 días
2	Polvo de sacudir las telas recuper.	36/2, 89 días
3	Polvo de sacudir NICROMO y ESTELITA.	41/1, 68 días
4	Polvo carcasa E-103, UAN I.	08/87-08/88
5	Polvo tubos E-104, UAN II	10/86-10/88
6	Polvo bridas E-105, UAN I.	08/87-08/88
7	Polvo tubos E-106, UAN II	10/86-10/88
8	Polvo carcasa C-113 (filtro Pt), UAN I	08/87-08/88
9	Polvo bridas C-113, UAN I	08/87-08/88
10	Lana de vidrio filtro Pt, K-105, UAN I	08/87-08/88
11	Polvo separadores, C-111 A y B, UAN I	08/87-08/88
12	Polvo torres absorción, C-104, y blanqueo, C-108, UAN I	08/87-08/88
13	Polvo tanque de purgas, D-106, UAN I	08/87-08/88



Tabla 5.19. (cont.)		
Identificación de las muestras analizadas.		
Muestra	Identificación	Periodo
14	Lodos tanques almacenamiento $\text{HNO}_3$	08/87-08/88 (*)
15	Lodos tanque almacenamiento $\text{NH}_4\text{NO}_3$	10 años
16	Lodos canalillo drenaje de la UAN II.	08/87-08/88
(*) 1978/1988		

La muestra número 15 proviene de una planta de fabricación de nitrato amónico a partir del ácido nítrico obtenido en las Unidades estudiadas, y amoniaco anhidro. El objetivo de su recolección fue averiguar el posible contenido en metales preciosos del ácido enviado a dicha planta de nitrato.

El canalillo de drenaje atraviesa las dos plantas de ácido nítrico y recoge todas las purgas no habituales, que por tanto no se canalizan hacia el tanque de purgas, D-106. Dichas purgas comprenden fundamentalmente las de gases durante el arranque y parada de las Unidades, purgas de ácido en emergencias y restos de agua de lavado de las plantas. Esta muestra se tomó con el fin de averiguar las posibles pérdidas de metales nobles que podrían darse en las antedichas



condiciones técnicas, con imposibilidad de muestreo.

En todos los casos, las muestras fueron seleccionadas para el análisis con el mayor cuidado, de modo que únicamente se recogió el polvo débilmente adherido al sustrato. En los casos de recogida de lodos del fondo de los equipos, éstos se filtraron y secaron en estufa a 105<sup>0</sup>C, (muestras 11-16).

En la **Tabla 5.20.** se resumen las condiciones usuales de operación en los equipos muestreados.



Tabla 5.20.

Condiciones usuales de operación en los equipos muestreados.

Equipo	Caudal, Kg/h	P., Kg/cm <sup>2</sup> (g)	Temp., ° C	
			E	S
Reactor, C-102	55975	7.50	(1) 121	
UAN II (1-2)			(2)	920
Cestilla reactor,				330
UAN I (3)	55950	7.50	(1) 121	
			(2)	938
Intercamb. E-103,				343
UAN I (4)	55950	7.40	938	571
Intercamb. E-104,				
UAN II (5)	55975	7.25	645	569
Intercamb. E-105				
UAN I (6)	55950	7.40	475	462
Intercamb. E-106,				
UAN II (7)	55975	7.20	543	226
Filtro de Pt, C-113				
UAN I (8-10)	55950	7.10	220	245
(1) amoniaco				
(2) aire				



Tabla 5.20. (cont.)

Condiciones usuales de operación en los equipos muestreados.

Equipo	Caudal, Kg/h	P., Kg/cm <sup>2</sup> (g)	Temp., °C	
			E	S
Separadores de ácido, C-111 A y UAN I (11)	B 55950	6.90	94 54	<sup>A</sup> <sup>B</sup> 40-50
Torre de absorción, C-104, UAN I (12)	55950	6.70		(*) 35-45
Torre de blanqueo C-108, UAN I (12)	55950	6.70	190	(*) 40-50
Tanque de purgas, D-106, UAN I (13)		atmosf.		40-50
Tanques de almacenamiento de ácido (14) (1000 Tm)		atmosf.		35-40
Tanques de almacenamiento de nitrato (15) (1800 Tm)		atmosf.		140
Canalillo de drenaje, (16)		atmosf.		Ambiente

(\*) ácido de salida de la torre.



5.1.4.3. Examen general de las muestras.

La concentración de metales preciosos fue determinada por análisis EDX del polvo recogido en los diferentes equipos de la planta. Como se muestra en la **figura 5.32.**, la concentración depende fuertemente de la localización de la toma de muestras. Sin embargo, el rodio parece comportarse de forma diferente al paladio y al platino. En efecto, la concentración de rodio es muy alta en las telas catalíticas y disminuye en una gran extensión en los equipos situados lo bastante lejos del reactor, excepto en el filtro, **figura 4.2.**, **áreas 8-10**, donde aumenta de nuevo. En contraste, la concentración de platino es alta en el polvo de las telas catalíticas y llega a ser casi indetectable en las localizaciones intermedias, alcanzando el mayor nivel en el segundo intercambiador de calor. La concentración de paladio sigue la misma tendencia que la de platino, con un enriquecimiento en el segundo intercambiador, aunque el aumento de esta concentración es mucho más suave. Hay que notar que las concentraciones globales de platino y paladio en este equipo, **figura 4.2.**, **área 5**, representan alrededor del 70% de la composición de la muestra. Otros elementos, por ejemplo, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Cr, Fe, Co, Ni y Cu, se han detectado también por EDX como asociados a impurezas. Por la naturaleza de los más abundantes de estos últimos elementos



puede inferirse el origen de dichas impurezas, que básicamente es de dos tipos: externo, relativo a la contaminación ambiental que consigue atravesar los filtros de aire, e interno, debido a la degradación térmica y la corrosión por  $\text{NO}_x$  de las aleaciones que componen las telas separadoras del paquete recuperador, cestilla del reactor, y materiales de construcción de los equipos. Como puede verse en la **figura 5.33.**, un gran porcentaje de estas impurezas se acumula en las telas de captación donde la temperatura es muy alta y además pueden actuar como filtro, especialmente cuando están muy deterioradas por el uso. La acumulación posterior de tales impurezas en las partes más frías puede ser debida a la práctica ausencia de metales preciosos y/o a la sedimentación preferencial determinada por el tamaño de partícula.

Para una mejor comprensión de los procesos involucrados a través de la planta, se requiere un análisis detallado de los aspectos morfológicos y químicos del polvo recolectado en los diversos equipos de la misma.



Figura 5.32.

Variación de la concentración de metales preciosos a lo largo de diferentes localizaciones en la planta. (Abscisas situadas en la figura 4.2.)

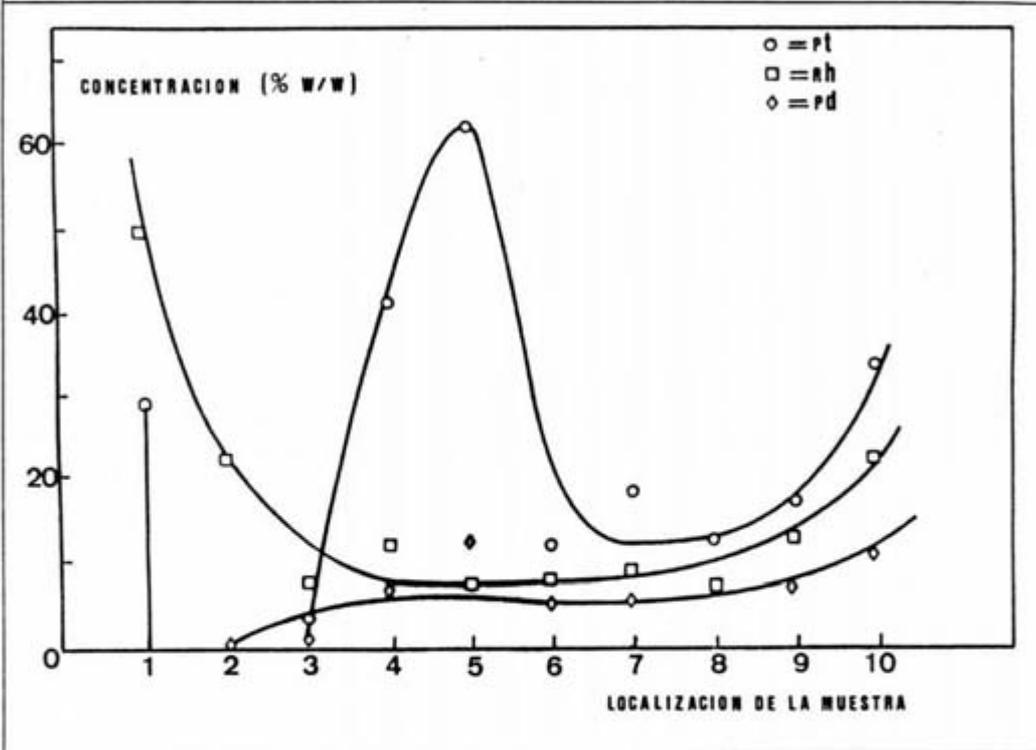
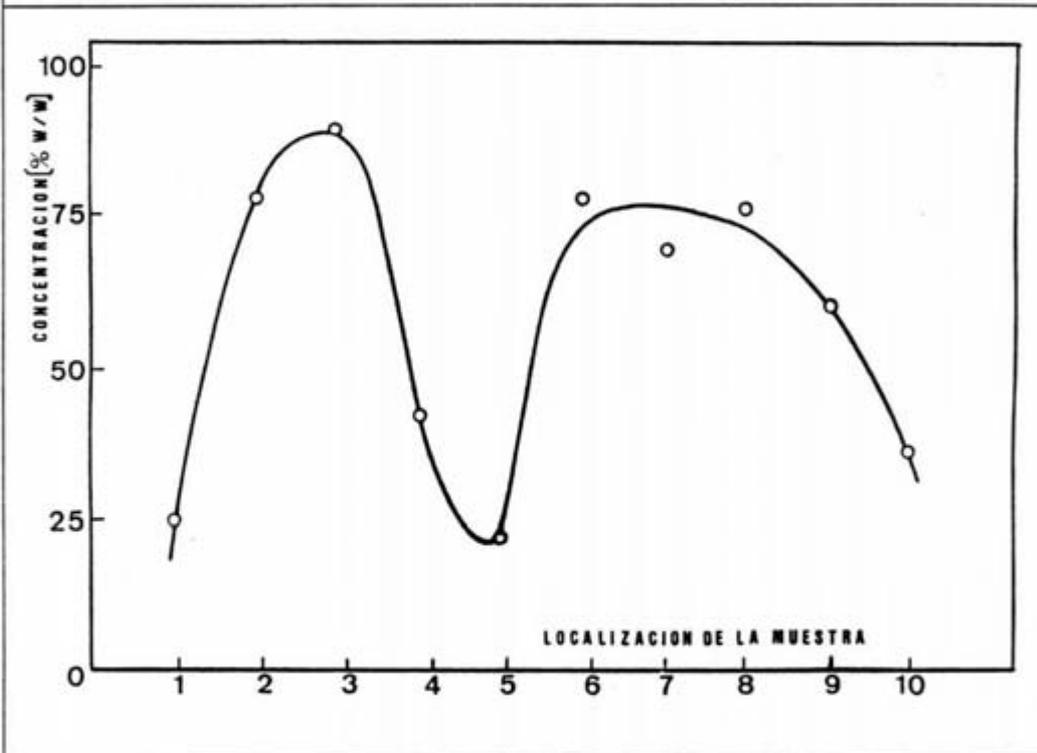


Figura 5.33.

Variación de la concentración de impurezas a lo largo de diferentes localizaciones en la planta. (Abscisas situadas en la figura 4.2.)



5.1.4.4. Estudio detallado de las diversas áreas muestreadas.

Polvo en las telas catalíticas (Area 1). Figura (4.2.)

El aspecto morfológico del polvo débilmente enlazado a los hilos de aleación de platino-rodio está representado en la **figura 5.34.** Se distinguen claramente dos tipos de partículas: unas de forma poliédrica con extensa formación de caras cristalinas, y otras, altamente porosas, siendo ambas similares a las descritas en la literatura, *Fierro y cols (1988 y 1989)* y *Harbord (1974)*. Los análisis SEM-EDX de los dos tipos de partículas indican que la relación atómica Pt/Rh es notablemente menor que la obtenida de la tela nueva de platino-rodio, **tabla 5.21.**, y especialmente en las partículas porosas, donde el platino llega a ser casi indetectable. Las impurezas detectadas en esta localización están compuestas esencialmente por hierro. Para ilustrar la forma y el aspecto morfológico de esta impureza, la **figura 5.35.** muestra una gran partícula rica en hierro con una forma irregular y una superficie muy alterada. Todas estas características parecen demostrar que las fuentes de estas partículas son los materiales de las paredes del reactor, que llegan a degradarse fuertemente por las severas condiciones de operación, como temperaturas muy altas, atmósfera corrosiva, etc.

Tabla 5.21.

Análisis de impurezas en las dos Unidades de ácido nítrico.

Muestra	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr
1	---	---	1.40	---	---	---	---
2	---	---	---	---	---	---	---
3	3.50	---	5.60	---	---	1.50	13.80
4	---	---	---	---	---	---	9.50
5	---	---	---	---	---	---	4.10
6	---	---	---	---	---	---	12.30
7	---	---	---	6.20	---	---	13.30
8	---	---	---	---	---	---	14.70
9	---	---	---	12.10	---	---	8.40
10	---	---	4.10	---	---	---	10.20
11	---	6.70	23.80	4.90	2.80	7.90	1.60
12-13	---	---	---	---	---	---	23.40
14	---	---	2.70	---	---	---	22.90
15	---	---	---	---	---	---	---
16	---	---	---	---	---	---	---

Los datos son porcentajes en peso. No se ha tenido en cuenta el oxígeno, ya que no puede analizarse por EDX.



Tabla 5.21 (cont.)

Análisis de impurezas en las dos Unidades de ácido nítrico.

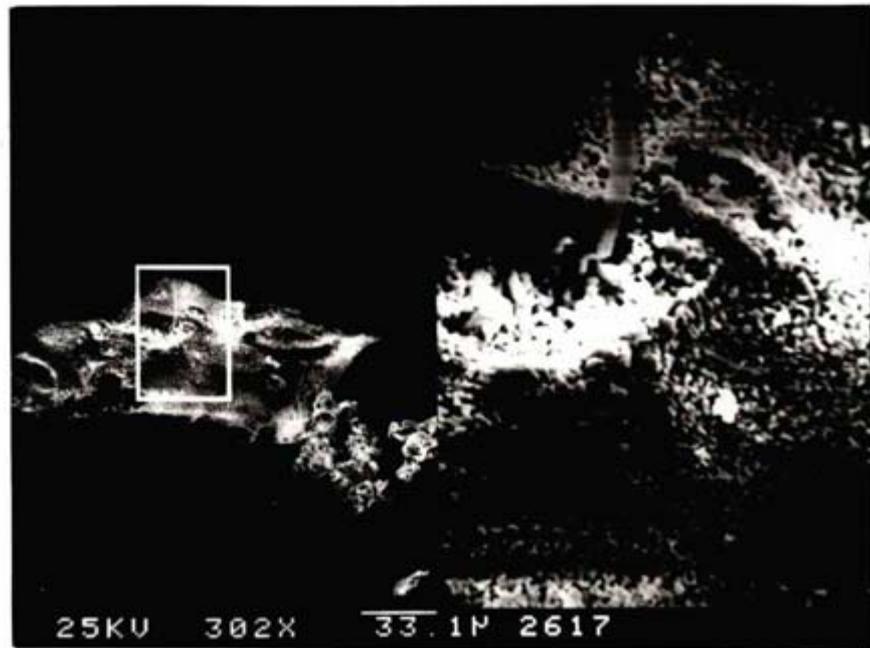
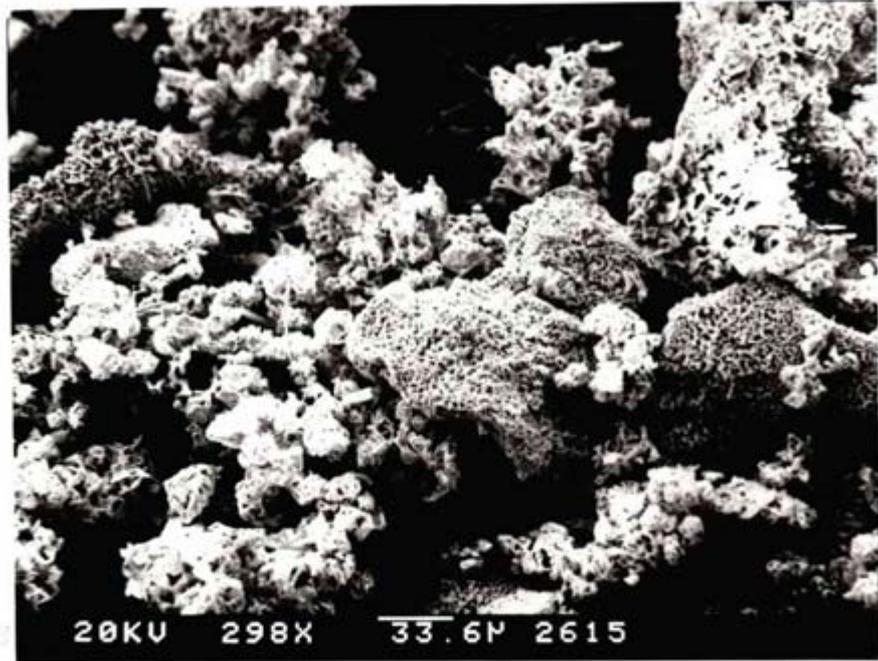
<i>Muestra</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>
1	23.80	----	----	----	47.90	----	26.9
2	78.10	----	----	----	21.40	0.60	----
3	36.90	----	29.20	----	6.80	----	2.80
4	12.60	6.20	12.00	2.20	11.20	6.40	40.1
5	12.60	1.00	4.30	----	6.40	11.90	59.8
6	26.70	24.30	15.10	----	5.00	5.30	11.4
7	49.70	----	----	----	8.10	5.10	17.6
8	30.90	13.70	15.50	1.30	6.00	6.30	11.7
9	26.70	3.30	6.50	14.80	12.00	----	16.2
10	4.50	2.70	6.10	8.30	21.70	10.30	32.1
11	52.30	----	----	----	----	----	----
12-13	67.80	----	8.80	----	----	----	----
14	62.50	----	8.50	----	0.20	----	3.30
15	----	----	----	----	----	----	----
16	----	----	----	----	----	----	----

Los datos son porcentajes en peso. No se ha tenido en cuenta el oxígeno, ya que no puede analizarse por EDX.



Figura 5.34. Aspecto del polvo recogido sobre las telas catalíticas en la planta de ASUR.

Figura 5.35. Partícula rica en hierro encontrada en el polvo de las telas catalíticas. Planta de ASUR.



En la muestra analizada aparece un pequeño porcentaje de silicio (**tabla 5.21.**), que probablemente esté en forma de silicato, cuyo origen básico es el polvo atmosférico.

El análisis de zonas individuales detectó *fósforo, calcio, cinc y azufre*, que a nivel global no se apreciaron. La presencia de fósforo se debe a su uso como materia prima para la formulación de los abonos obtenidos en la fábrica. En cuanto al azufre, proviene de una planta vecina de fabricación de ácido sulfúrico y se introduce en forma de  $\text{SO}_2$  con el aire atmosférico.

El análisis por espectroscopía de absorción atómica obtuvo como elementos mayoritarios para ambas Unidades, *hierro, calcio, magnesio, níquel y cinc*, en concentraciones que oscilaron entre 0.1-0.5%, subapartado 5.1.2.2..

La difracción de rayos X demostró ser una técnica útil para revelar las fases cristalinas presentes en el polvo. Como resume la **tabla 5.22.**,  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Rh}^0$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  son las principales fases cristalinas en esta localización de la planta.



Tabla 5.22.

Relación de intensidades de picos medidas sobre los diagramas de difracción de rayos X.

Localización	(1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(2) Pt	(3) Rh	(4) $\text{Rh}_2\text{O}_3$
1	1.00	0.67	0.40	0.22
2	1.00	0.22	0.36	0.47
5	1.00	16.60	----	1.30

1)  $d=0.269$  nm.; 2)  $d=0.226$  nm.; 3)  $d=0.220$  nm.; 4)  $d=0.062$  nm.

A la luz de estos resultados, las partículas poliédricas ricas en platino anteriormente mencionadas pueden razonablemente atribuirse a fragmentos de hilos catalíticos de platino-rodio liberados de las telas durante largos periodos de trabajo, mientras que las partículas porosas que contienen casi 100% de rodio se asignan a  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  y las impurezas de hierro a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

De los resultados anteriores puede concluirse que el polvo fino débilmente enlazado a los hilos del catalizador proviene



de su transformación química y morfológica inducida por la alta temperatura de operación, *Fierro y cols. (1988)* y de la acumulación de óxido férrico cuyo origen puede atribuirse a la degradación de los materiales y al polvo arrastrado con el aire de proceso. La presencia de estas impurezas de óxido de hierro sobre la superficie de los hilos del catalizador va en detrimento de la actividad catalítica, *Pszonicka (1981)*, ya que bloquean los centros de  $Pt^0$  activos en la superficie de los hilos. En la práctica son necesarias paradas periódicas para eliminar las impurezas de óxido de hierro de las telas catalíticas, mediante un tratamiento con ácido clorhídrico, *Harbord (1974)*.

Polvo en las telas de captación (Area 2). (Figura 4.2.)

Las partículas de polvo débilmente enlazadas sobre la superficie de las telas recuperadoras con base paladio han sido también examinadas por SEM-EDX. Los resultados muestran, sorprendentemente, que prácticamente no se observan ni platino ni paladio en el polvo recubridor de las aleaciones de paladio, **figura 5.32., tabla 5.21.** Puede deducirse, por tanto, que las mayores cantidades de platino y paladio se encuentran aleadas en las telas recuperadoras, mientras que una pequeña proporción se ha volatilizado en forma de óxidos. Los análisis locales mostraron la existencia de ciertas zonas



donde la concentración de platino superó ampliamente a la de paladio, lo que concuerda con el resultado de los análisis superficiales por XPS en las telas recuperadoras, subpartado 5.1.3.3., tabla 5.15., muestras M-3 y M-7 de la UAN II..

También se han hallado incluso formas fibrilares de sepiolita, contaminación procedente del polvo atmosférico.

Por otro lado, la presencia de rodio como elemento principal en el polvo, así como la característica morfología de las partículas (figura 5.36.) indican que el polvo depositado sobre la superficie de los hilos de aleación con base paladio es  $Rh_2O_3$  y proviene de las telas catalíticas de platino-rodio situadas aguas arriba. La concentración de impurezas ( $Fe_2O_3$ ) aumenta marcadamente (figura 5.33., tabla 5.21. y tabla 13, ANEXO) debido a las elevadas temperaturas. Bajo estas condiciones, las telas de acero inoxidable de MEGAPYR localizadas alternadamente entre dos telas de captación con base paladio llegan a estar altamente deterioradas (figura 5.37.), aunque cromo, níquel, cobalto y aluminio se han detectado en concentraciones elevadas únicamente en otras áreas aguas abajo. Esto confirma que níquel y cobalto proceden de las aleaciones de NICROMO y ESTELITA, respectivamente.



Otras impurezas que aparecieron en gran concentración fueron *magnesio* (0.5%), *manganeso* y *calcio* (0.1-0.2%), **tabla 13 (ANEXO)**.

El análisis de la aleación nueva de *MEGAPYR* permitió observar un aspecto morfológico liso, con partículas de contaminación adheridas y fácilmente distinguibles, como  $\text{CaSO}_4$ , e incluso trazas de metales preciosos.

La muestra usada de tela de *MEGAPYR*, **figura 5.37.**, aparece altamente contaminada, probablemente debido al cepillado a que se someten las telas con objeto de separar el polvo que contiene metales preciosos. Así, se detectaron *hierro*, *calcio* y *romo*, que podrían aparecer en forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Tampoco se observaron en esta muestra platino ni paladio, pero sí pequeñas partículas de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . Esto es lógico ya que, como se apuntó anteriormente, los dos primeros metales se pierden por volatilización oxidativa, no en forma de partículas.

La mayor concentración de elementos contaminantes en la aleación de *MEGAPYR* viene representada por el aluminio, y al ser éste un integrante (5%) de la aleación original, se realizó el análisis de una sección transversal del hilo usado para comprobar la hipótesis de la segregación superficial del



mismo. Efectivamente, la concentración es aproximadamente constante a lo largo de dicha sección transversal, excepto en la superficie, que incrementa rápidamente.

Polvo en la rejilla de NICROMO y en las barras de ESTELITA.  
(Area 3). (Figura 4.2.).

El análisis global de estas muestras permite observar la presencia de platino, como  $Pt^0$ , y rodio, como  $Rh_2O_3$ , junto con hierro, níquel, cromo, silicio, calcio y magnesio, (tabla 5.21.). El origen del hierro es bien conocido; silicio, calcio y magnesio están muy probablemente en forma de silicatos, y/o carbonatos, y en cuanto a níquel y cromo provienen de la desintegración de las aleaciones de NICROMO, MEGAPYR y ESTELITA. La aparición de los picos aislados de los elementos anteriores permite pensar en los óxidos correspondientes como forma química presente.

Polvo en los intercambiadores de calor (Areas 4-7). (Figura 4.2.).

Intercambiadores E-103 y E-104. (Areas 4-5).

El análisis del polvo en estas áreas es crucial para la comprensión del mecanismo por el cual los metales preciosos se pierden tanto del catalizador de platino-rodio como de los

paquetes de captación con base paladio, ya que la temperatura de los gases disminuye marcadamente, y de este modo pueden condensar los óxidos volátiles, es decir,  $\text{PdO}$  y  $\text{PtO}_2$ . Como se muestra en la **tabla 5.21.**, **figura 5.32.**, el polvo en los dos primeros intercambiadores de calor (**figura 4.2.**, **áreas 4,5**) está constituido principalmente por platino y paladio. Puede observarse, en cambio, en dicha tabla, que la concentración de rodio ha descendido apreciablemente en relación a las dos primeras muestras, lo cual es lógico dada la retención exclusivamente mecánica de su óxido. Estos hallazgos suministran una base para el mecanismo propuesto previamente, *Nowak (1969)*; *Zabrzewski y Zmyslony (1987)* y *Fierro y cols. (1988 y 1989)* con la finalidad de dar cuenta del enriquecimiento en rodio de la superficie de los hilos catalíticos. En efecto, el platino se pierde a través de la evaporación de  $\text{PtO}_2$ , que es transportado por la corriente gaseosa a temperaturas próximas a  $900^\circ\text{C}$ . Condensa, sin embargo, en una gran extensión en los dos primeros intercambiadores de calor, donde la temperatura disminuye más de  $250^\circ\text{C}$ .

Como puede verse en la **figura 5.38.**, el polvo en estas áreas está compuesto de grandes partículas de aleación de MEGAPYR, como se infiere de la presencia simultánea de hierro y cromo, (**tabla 5.21.** y **tabla 13, ANEXO**), y de otras



partículas mucho más pequeñas, (figura 5.39.), integradas exclusivamente de platino y paladio como componentes mayoritarios y minoritarios, respectivamente, y finalmente de otras partículas atribuidas al óxido de rodio. Un examen cuidadoso de estas partículas de platino y paladio revela que eventualmente cubren al sustrato de MEGAPYR (figura 5.38., centro del gráfico) o permanecen altamente dispersadas. La ausencia total de rodio en estas partículas, su tamaño coloidal y la distribución aleatoria sobre las partículas de MEGAPYR suministra evidencia adicional del mecanismo de deposición de los elementos platino y paladio de la fase gas. Los diagramas de difracción de rayos X (tabla 5.22.) demostraron que el polvo en esta localización contiene las fases  $Pt^0$  y  $Rh_2O_3$ . El paladio, sin embargo, no se detectó, quizá debido a su abundancia mucho menor. Como la difracción de rayos X es una técnica global no puede extraerse ninguna conclusión acerca del estado químico de los átomos en la superficie de las partículas. Este tipo de información se ha obtenido de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Las energías de enlace de los electrones del núcleo en las muestras de polvo recogidas en el primer intercambiador de calor están resumidas en la tabla 5.23..



Figura 5.36. Apariencia de partículas típicas en el polvo de las telas de captación.

Figura 5.37. Superficie del acero inoxidable de MEGAPYR después del uso.

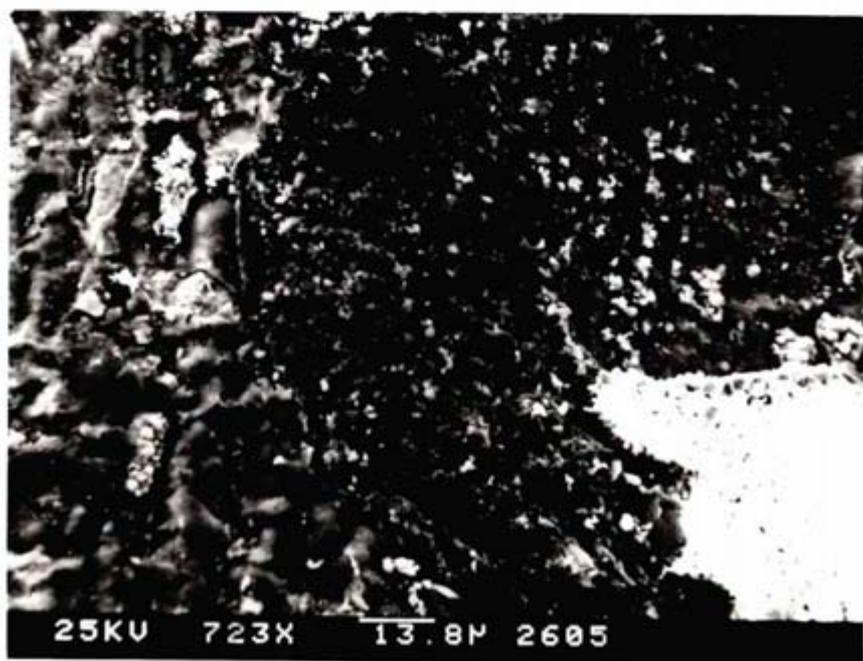
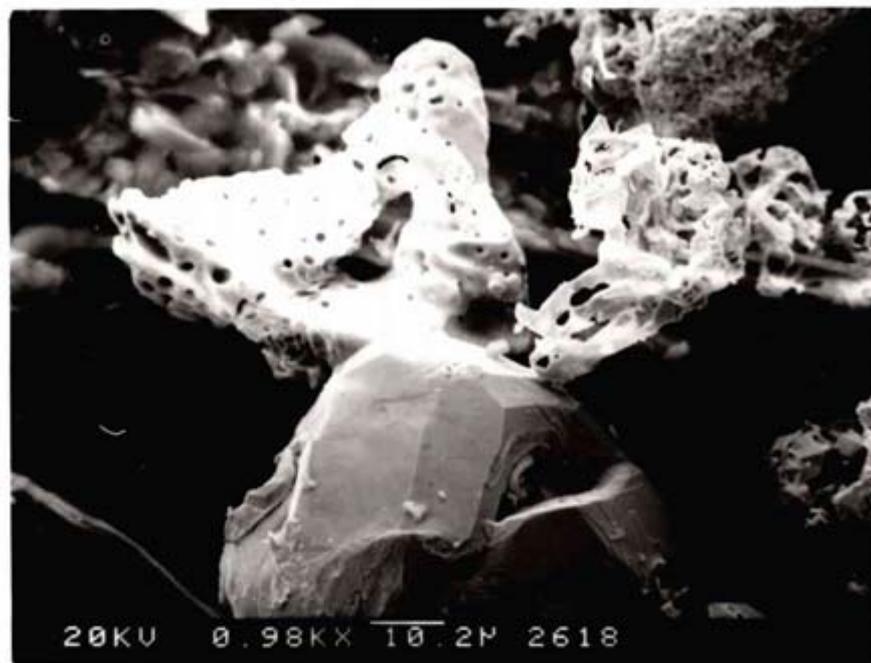


Tabla 5.23.

Energías de enlace de los electrones del núcleo en los átomos de las muestras recogidas en áreas diferentes.

Area	Rh3d <sub>5/2</sub>	Pd3d <sub>5/2</sub>	Pt4f <sub>7/2</sub>	Ni2f <sub>3/2</sub>	Si2p
4	308.9	335.2	70.7 (73.7)	854.6	102.7
9	-----	-----	74.0	855.5	-----

Area	Fe2p <sub>3/2</sub>	Cl2p <sub>3/2</sub>	N1s	N1s	S2p
4	710.1	----	----	----	----
9	----	198.8	1072.7	407.9	168.9

los paréntesis se refieren al hombro.

La energía de enlace del pico del Rh3d<sub>5/2</sub> a 308.9 eV es típica de los iones Rh<sup>3+</sup>, lo que está en concordancia con los anteriores resultados SEM-EDX. En el caso del paladio y el platino la situación es algo más compleja. El pico del Pd3d<sub>5/2</sub> a 335.2 eV mostró un pequeño hombro en el lado de altas



energías de enlace alrededor de 1.0 eV, lo que indica la presencia de Pd<sup>0</sup> como especie principal y una fracción muy pequeña de iones Pd<sup>2+</sup>. De forma similar, el pico del Pt4f<sub>7/2</sub> a 70.7 eV mostró otro más pequeño colocado a 2.7 eV de más energía de enlace que el pico más intenso, lo que significa que tanto el Pt<sup>0</sup>, como especie principal, como el Pt<sup>4+</sup>, como especie menos abundante, aparecen simultáneamente. La existencia de especies de Pd<sup>0</sup> y PdO, y Pt<sup>0</sup> y PtO<sub>2</sub>, puede explicarse asumiendo que los óxidos volátiles condensan a las temperaturas existentes en el segundo intercambiador de calor (aprox. 600<sup>o</sup>C) y sufren entonces alguna reducción posterior por el amoníaco que no ha reaccionado en la corriente gaseosa, *Fierro y cols. (1988 y 1989)*. En este equipo se reúne la mayor concentración de metales preciosos de toda la planta, pues en él se dan simultáneamente las condiciones adecuadas de temperatura ( $\approx 100^{\circ}\text{C}$  inferior al primer intercambiador) y de proximidad al reactor. Además, las impurezas contienen todos los elementos esperados, especialmente *hierro, níquel y silicio*, excepto *romo y cobalto*, que no fueron detectados por XPS. Como una indicación del entorno reductor en la región del primer intercambiador de calor, la observación de iones de Fe<sup>2+</sup> en los espectros XPS de los niveles del núcleo de Fe<sub>2p</sub> de las muestras en lugar de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es claramente concluyente, *tabla 5.23..*



El cobre que se observa en el intercambiador E-103 (área 4) puede adscribirse a las telas recuperadoras, que lo contienen en la UAN I, tabla 5.21.. Sin embargo, los intercambiadores 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup> y 4<sup>o</sup> también registraron cierta cantidad de este metal. A este respecto no hay que olvidar que las muestras tomadas en todos los equipos de la UAN II corresponden a un periodo de dos años, en el cual se trabajó con telas recuperadoras de los dos tipos (tipo S, conteniendo cobre, y tipo M, conteniendo níquel). En la tabla 5.21. se observa también la aparición de *cobalto, níquel y cromo*, procedentes con toda probabilidad de la *ESTELITA* y el *NICROMO*. Esto suministra una evidencia del arrastre de los óxidos de estos elementos, confirmada por AAS con la detección de una gran cantidad de níquel (3-4%), y cromo (1%), tabla 13 (ANEXO). También se ha registrado en estos dos intercambiadores la presencia de Mn (0.1-0.3%), proveniente de los aceros inoxidables austeníticos y martensíticos que integran las líneas, tabla 13 (ANEXO).

Intercambiadores E-105 y E-106. (Áreas 6-7). (Figura 4.2.)

En estos equipos se reducen las concentraciones de metales preciosos, aunque la proporción de platino sigue siendo elevada respecto a la de paladio y rodio. Las concentraciones de hierro y cromo son elevadas en ambos equipos, tabla 5.21. y



tabla 13 (ANEXO) y en el E-105 han aumentado las de níquel y cobalto, no detectados por EDX en el E-106, tabla 5.21., aunque con AAS se apreció una concentración sensible de níquel (0.62%) en este equipo, tabla 13 (ANEXO). En este intercambiador se registró también cierta cantidad de azufre, presumiblemente en forma de sulfato de hierro,  $\text{FeSO}_4$ , tabla 5.21.. Su origen se encuentra en la reacción entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{SO}_2$  (estables a  $900^\circ\text{C}$  en el reactor) que tiene lugar a las temperaturas relativamente bajas ( $\cong 400^\circ\text{C}$ ) existentes en este intercambiador, y que posibilitan la estabilidad del sulfato.

En el E-106 se registraron también concentraciones significativas de *manganeso* y *cobre* ( $\cong 1500$  ppm), cuyos posibles orígenes se comentaron en el párrafo anterior.

Polvo en el filtro de lana de vidrio. (Áreas 8-10). (Figura 4.2.).

En la figura 5.40. puede observarse el interior del filtro Brink de platino de la UAN I, mostrando el armazón metálico que sostiene la lana de vidrio. En la figura 5.41., se ha representado este filtro esquemáticamente, con indicación expresa de los puntos de toma de muestra a los que se refiere la tabla 13 (ANEXO).

Como puede observarse en la **tabla 5.20.**, la temperatura de los gases en el filtro de lana de vidrio es ya muy baja y, por tanto, otros compuestos, que han viajado a través del reactor en fase gas, bien contaminantes del aire de alimentación o como productos de reacción, pueden condensar en este equipo.

Hay que distinguir entre las muestras provenientes de carcasa y bridas (8-9 de la **tabla 5.19.** y B-C de la **tabla 13, ANEXO**) y las procedentes de la lana de vidrio (10 de la **tabla 5.19.** y D, E, F, G de la **tabla 13, ANEXO**).

Respecto a las muestras procedentes de carcasa y bridas, la concentración de metales preciosos es lógicamente inferior a la recuperada en la lana de vidrio, y la proporción de impurezas, mayor, **tabla 5.21.** y **tabla 13 (ANEXO)**.

Así, la concentración de *hierro* es la mayor de todas las correspondientes a impurezas (9-10%), seguida por *níquel*, *romo*, *magnesio* y *cobalto*. El origen de estos elementos es el mismo que en los equipos anteriores (se observaron incluso partículas de MEGAPYR en las bridas).

En cuanto a la lana de vidrio, se detectó lógicamente cierta concentración de *silicio*, y elevados porcentajes de *aluminio*, probablemente en forma de  $AlSiO_4$ , integrante de la



propia lana. Obviamente, al igual que en las muestras de carcasa y bridas, fueron elevadas las proporciones de *hierro, níquel, cromo, magnesio y cobalto*, manifestando además una tendencia creciente al avanzar a lo largo del filtro.

La elevada proporción de *cobre* en todas las muestras estudiadas puede proceder de las telas recuperadoras, ya que el filtro examinado pertenece a la UAN I.

En menores cantidades aparecieron *cinc*, (polvo arrastrado desde una fábrica cercana) y *plomo*, cuyo origen más probable es una fundición existente en los alrededores). En mayor concentración se registró *manganeso* (proveniente de los aceros inoxidables de las líneas), principalmente en las **muestras B y C, tabla 13 (ANEXO)**.

Los análisis SEM-EDX demuestran claramente que una importante acumulación de azufre tiene lugar en el filtro. Es muy probable que el origen de estas impurezas de azufre radique en el  $\text{SO}_2$  atmosférico, que como ya se ha visto, es un contaminante del entorno industrial donde está localizada la planta de alta presión estudiada. La aparición simultánea de una elevada concentración de hierro permite deducir la presencia de  $\text{FeSO}_4$ . Sin embargo, no se han identificado por SEM-EDX elementos de bajo número atómico como *carbono, oxígeno*



y nitrógeno, debido a la absorción de la ventana de berilio, u otros elementos con picos característicos en una región espectral de fuertes solapamientos, por ejemplo, cloro. Los espectros fotoelectrónicos de rayos X fueron concluyentes en este punto. Como resume la tabla 5.23., se detectó una gran proporción de sodio, cloro, nitrógeno y azufre, y cantidades menores de níquel y platino. Juzgando por las energías de enlace, el estado químico de estos elementos parece ser  $\text{Na}^+$  y  $\text{PtO}_2$ . Con objeto de comprender cuáles son las sales dominantes se ha realizado una estimación de las relaciones atómicas de estos elementos. Las relaciones  $\text{Na}/\text{Cl}$  y  $\text{Ni}/(\text{N}+\text{S})$ , determinadas de las relaciones de intensidad y factores de sensibilidad atómicos publicados, Wagner y cols. (1981) para estos niveles, fueron 1.07 y 0.87, respectivamente. Estos resultados sugieren que las sales más plausibles de  $\text{Ni}^{2+}$  son nitratos y sulfatos, originados de la interacción con los productos de reacción, mientras que el  $\text{NaCl}$  parece ser la sal de sodio más abundante. El origen del  $\text{NaCl}$  en el filtro se explica fácilmente considerando las fugas que tienen lugar en el economizador E-106, que obtiene vapor a partir del agua de calderas a expensas del enfriamiento de los gases de proceso.

Polvo en los separadores de ácido. (Area 11). (Figura 4.2.)

No se han detectado metales preciosos, sino únicamente



contaminación. La proporción de *hierro* en las dos Unidades es muy alta, (tabla 13 del ANEXO y tabla 5.21.), pudiendo aparecer como  $Fe_2O_3$  o como  $FeSO_4$ . La elevada proporción de *silicio*, junto con la presencia de *azufre*, *aluminio*, *calcio*, *magnesio* y *potasio*, en cantidades apreciables en la UAN I, permite predecir la existencia de silicatos y sulfatos procedentes del polvo ambiental,  $AlSiO_4$ ;  $Ca_3(SiO_4)_2$ ;  $Mg_3(SiO_4)_2$ ;  $K_3SiO_4$ ;  $CaSO_4$ . Otros elementos detectados en concentración elevada, sobre todo en la UAN II, fueron *romo*, *níquel* y *manganeso*, seguidos de *cobre*, *cinc* y *plomo*, sobre todo en la UAN I.

Polvo en las torres de absorción y blanqueo y tanque de purgas. (Areas 12-13). (Figura 4.2.).

Tampoco se han detectado aquí metales preciosos. Las impurezas mayoritarias son *hierro*, *romo* y *níquel*, (7.5-53%), tablas 13 (ANEXO) y 5.21.. También se han obtenido concentraciones apreciables de *manganeso* y *cobre*, (0.13-1.3%), en ambas Unidades, tabla 13 (ANEXO).

Lodos en los tanques de almacenamiento de ácido. (Area 14). (Figura 4.2.).

Mediante SEM-EDX se ha registrado una pequeña proporción

de platino, siendo imposible detectar paladio y muy difícilmente rodio. Igual que en las áreas 12-13, *hierro*, *romo* y *níquel* están presentes en cantidades muy elevadas, (8-51%), **tablas 13 (ANEXO) y 5.21..** Se detectó una pequeña concentración de *silicio*, **tabla 5.21..** El gradiente de concentraciones para las restantes impurezas sigue también la tónica anterior, de modo que a las anteriormente citadas les siguen *manganeso* y *cobre*, (0.16-1.20%), **tabla 13 (ANEXO).**

*Lodos en el tanque de almacenamiento de nitrato amónico. (Area 15). (Figura 4.2.).*

Como era de esperar, no se detectaron metales preciosos en esta muestra. Las impurezas mayoritarias, **tabla 13 (ANEXO)**, son *hierro*, *romo*, *níquel* y *manganeso*.

*Lodos en el canalillo de drenaje. (Area 16). (Figura 4.2.).*

Finalmente, tampoco aquí se detectaron metales preciosos, manteniéndose como impurezas mayoritarias *hierro*, *romo*, *níquel* y *manganeso*, a la que se añade en este caso *cobre*, **tabla 13 (ANEXO).**



**Figura 5.38. Aspecto de una muestra de polvo recogida en el segundo intercambiador de calor de la planta de ASUR.**

**Figura 5.39. Detalle de las partículas de platino y paladio en el segundo intercambiador de calor de la planta de ASUR.**

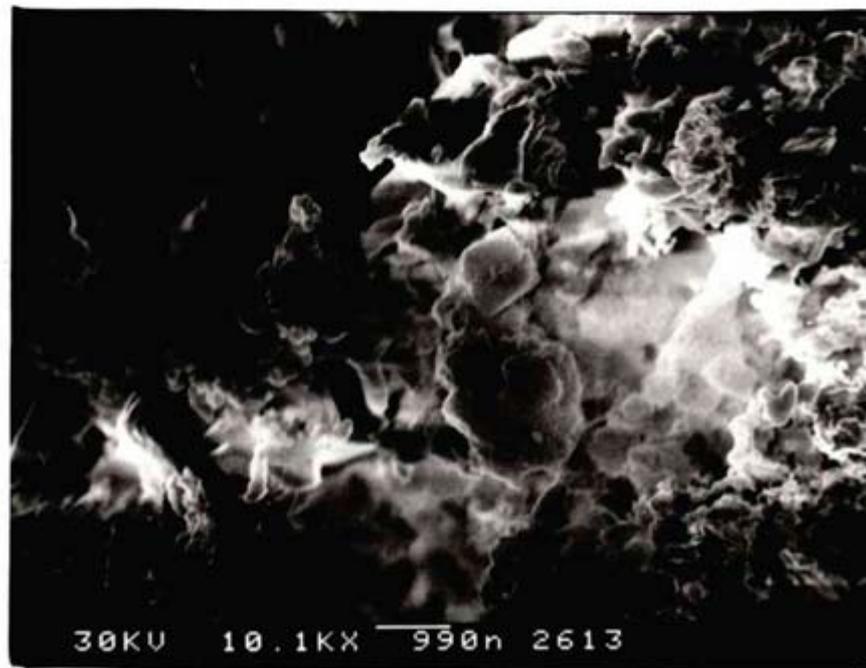
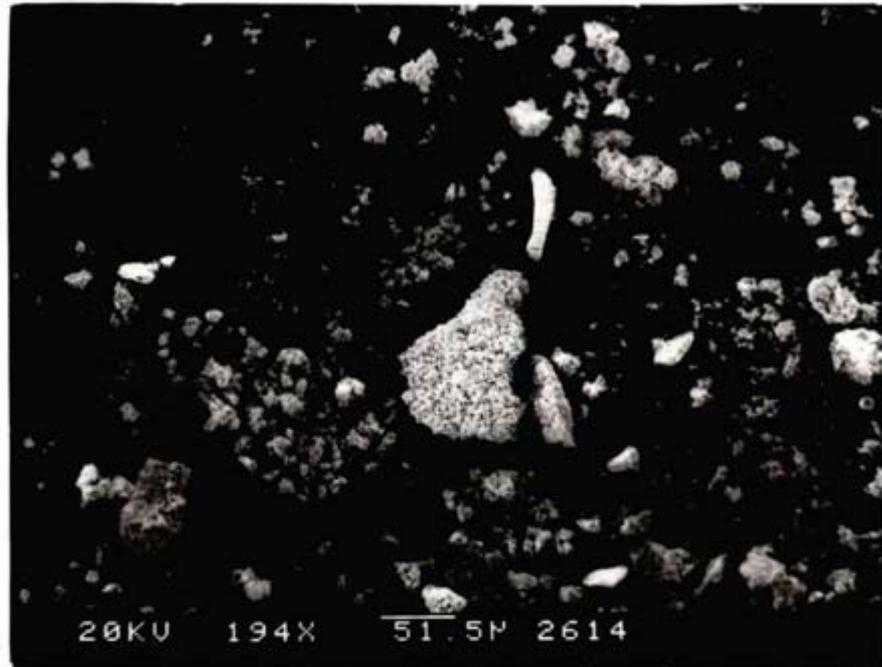


Figura 5.40.

Filtro de platino Brink de la UAN I.

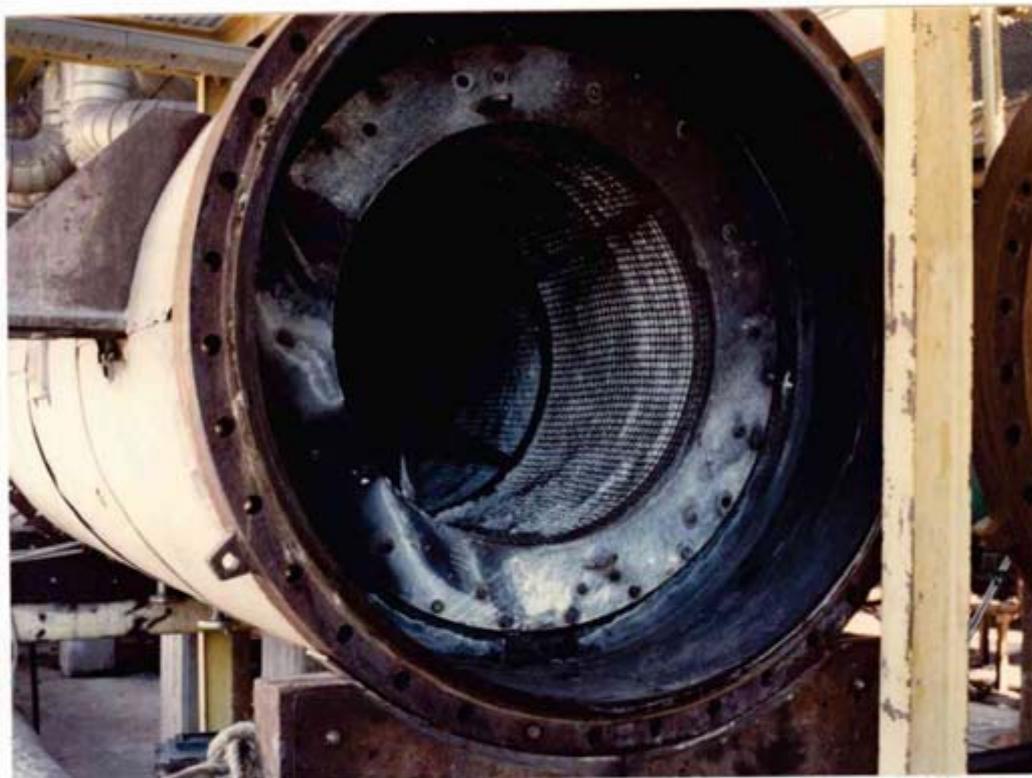
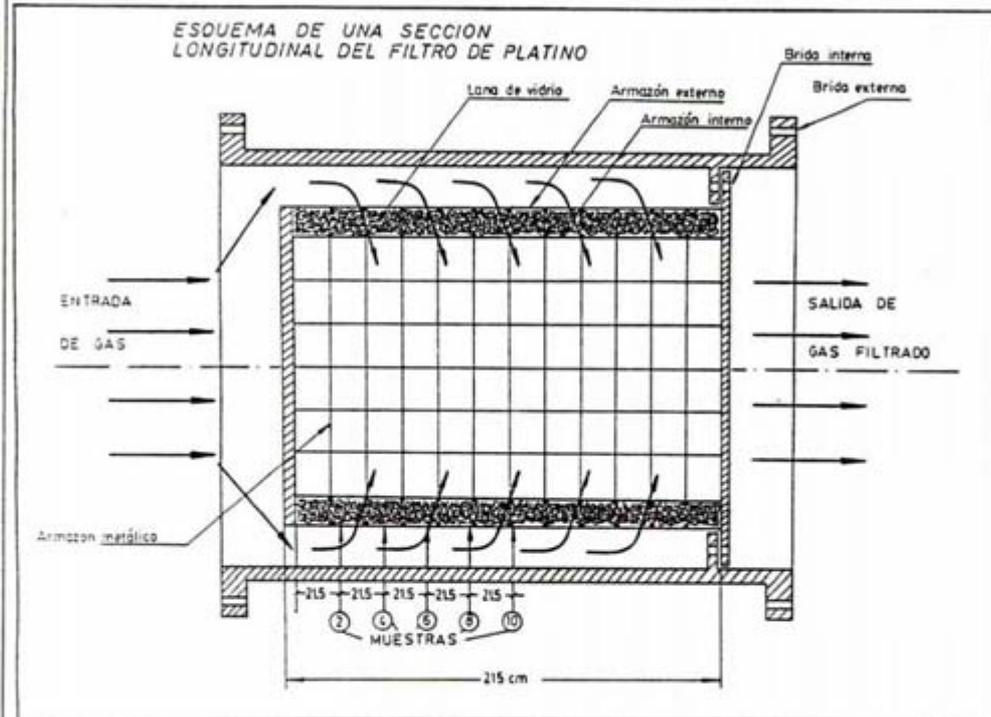


Figura 5.41.

Detalle de la localización de las muestras en el filtro.



5.1.4.5. Conclusiones.

Los datos obtenidos legitiman la afirmación de que el polvo débilmente unido a las telas catalíticas está compuesto de partículas oxidadas enriquecidas en rodio, e impurezas, principalmente  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , proveniente del exterior de la planta. El polvo de las telas de captación proviene fundamentalmente de las telas catalíticas, habiendo sido arrastrado por la corriente gaseosa. El deterioro adicional del MEGAPYR, NICROMO y ESTELITA contribuye al aumento de las impurezas que se acumulan aguas abajo. Debido a que la temperatura en los primeros intercambiadores de calor es bastante baja, los óxidos volátiles  $\text{PtO}_2$  y  $\text{PdO}$  condensan, lo que sustenta el mecanismo propuesto para dar cuenta de las pérdidas de platino y paladio. El óxido de rodio estable,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , es arrastrado mecánicamente y depositado a lo largo de los diversos equipos, en concentraciones dependientes del tamaño de partícula y la velocidad de flujo del gas. En el filtro de platino se acumulan gran variedad de impurezas, con diversos orígenes, Fierro y cols. (1990).

En general, las impurezas observadas a lo largo de todos los equipos pueden dividirse en dos grandes grupos:

- 1) Contaminación exterior a la planta: *hierro, azufre,*



*silicio, calcio, magnesio, cinc y plomo.* Estos elementos aparecen en forma de óxidos y silicatos arrastrados con el polvo ambiental.

2) Contaminación interior de la planta: *hierro, cromo, níquel, cobalto, cobre, manganeso y aluminio.* Estos elementos se presentan en forma de óxidos, sulfatos y silicatos, proviniendo de la degradación de los materiales que forman los equipos y las líneas de acero inoxidable.

Las impurezas mayoritarias son *hierro, cromo, níquel, cobre y manganeso.* El primero es arrastrado en forma de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hasta que alcanza el final del tren de intercambiadores, donde se deposita como  $\text{FeSO}_4$ . Los cuatro restantes aparecen probablemente en forma de óxidos. El óxido de cobre puede proceder de la degradación de las telas recuperadoras del tipo M.



## 5.2. Plantas de media presión y de presión atmosférica.

### 5.2.1. Introducción.

En el capítulo cuatro, sección 4.2., apartado 4.2.1., se analizaron con detalle los factores decisivos para la elección de uno u otro tipo de planta, y las razones que impulsan hoy día el desarrollo preponderante de las Unidades de media presión. Por lo tanto, en esta sección se efectúa la caracterización físico-química de un conjunto de paquetes catalíticos correspondientes a las plantas de media presión y presión atmosférica detalladas en el capítulo cuatro, sección 4.2., apartados 4.2.3. y 4.2.4..

Al igual que sucede en las plantas de alta presión, al cabo de un cierto tiempo de utilización, dependiendo del tipo de planta, las telas catalíticas de platino-rodio y las telas recuperadoras basadas en paladio, en el caso de que existan, sufren una pérdida notable de eficiencia y un considerable deterioro mecánico que obliga a su reemplazamiento, *Busby y cols. (1978)*. Los cambios más notables experimentados son alteraciones morfológicas, derivadas de la recristalización y reconstrucción de los materiales, y cambios químicos superficiales. Estos últimos consisten en un enriquecimiento superficial en rodio, cambios en el estado de oxidación y acumulación de impurezas, *Philpott (1971)*; *Pszonicka y*



*Dymkowski (1978) y Flytzani-Stephanopoulos y Schmidt (1979).*

Se han propuesto algunos mecanismos con objeto de explicar dichos cambios morfológicos, *Flytzani-Stephanopoulos y cols. (1977); Flytzani-Stephanopoulos y Schmidt (1979) y McCabe y cols. (1986);* y químicos, *Zabrzewski y Zmyslony (1987)*. De acuerdo con ellos, los cambios citados son necesarios para incrementar o mantener una actividad catalítica alta durante el proceso de oxidación, ya que promueven la formación continua de superficie nueva. Sin embargo, también son la causa de una posterior desactivación debida a la disminución superficial de la concentración de fase activa, *Schmidt y Luss (1971); Pszonicka (1979); McCabe y Smith (1984); Anderson (1988); "Surface areas of ammonia oxidation rates" y Anderson (1988), "Catalytic etching of platinum alloy gauzes"*.

Los mencionados cambios morfológicos y químicos dependen en gran medida de un cierto número de variables, como ya se ha visto en el capítulo tres, sección 3.2., apartado 3.2.2.. Entre ellas pueden citarse el caudal y la composición de la mezcla de gases, presión y temperatura de operación, presencia de impurezas u otros elementos, etc., *McCabe y cols. (1974); Busby y Trimm (1977) y Schroeder y cols. (1983)*. Estos parámetros no sólo varían entre diferentes plantas, sino incluso dentro de las telas que componen el paquete en la



misma planta.

Con objeto de conseguir un mejor control de todas las variables, la mayor parte de las investigaciones se han llevado a cabo en reactores de laboratorio y, en algunos casos, en plantas piloto. Sin embargo, se han realizado relativamente pocos estudios en plantas industriales, en las cuales las condiciones de operación pueden ser, presumiblemente, muy diferentes.

Así pues, el objeto de esta sección es extender el estudio de la caracterización de las telas catalíticas, *Fierro y cols.* (1988) y recuperadoras, *Fierro y cols.* (1989), usadas, efectuado para una planta de alta presión, a plantas de presiones inferiores.



5.2.2. Resumen de las características de las plantas investigadas.

Las muestras estudiadas provienen de las telas catalíticas y recuperadoras procedentes de las diferentes plantas industriales detalladas en el capítulo **cuatro**, apartados **4.2.3.** y **4.2.4.**. Fueron obtenidas de los correspondientes paquetes al final de una campaña, cuando se procedió a su reemplazamiento.

En la **tabla 5.24.** se muestran las condiciones medias de operación de dichas plantas. A efectos comparativos, también se incluyen en dicha tabla las condiciones de la planta de alta presión de *ASUR*, a la que se hará continua referencia, en razón de los resultados reflejados para ella en la sección **5.1.**

Las características principales de las telas vienen dadas por las condiciones generales de operación de cada planta; sin embargo, como puede apreciarse en la **tabla 5.25.**, existen algunas pequeñas diferencias de diseño en los paquetes, incluso entre plantas del mismo tipo. En particular, la pérdida de material catalítico es moderada en las plantas de media presión y muy baja en las de presión atmosférica, razón por la cual el uso de telas recuperadoras es exclusivo de las



plantas de alta presión y algunas de media.

**Tabla 5.24.**

**Condiciones medias de operación en las plantas industriales estudiadas.**

<i>Planta</i>	<i>Tipo</i>	<i>P, kg/cm<sup>2</sup>g</i>	<i>T, ° C</i>	<i>NH<sub>3</sub>/aire (% v/v)</i>	<i>días</i>
ASUR	A	8.00	920	9.2	70
SAGUNTO	M	3.06	870	10.2	90
AVILES	M	3.16	880	10.7	87
TABLADA	M	3.85	795	10.8	120
FELGUERA	M	2.38	820	10.8	120
PUERTOLL.	B	-0.002	750	11.2	218
VALLADOL.	B	0	850	13.0	110

A= alta presión; M= media presión; B= Presión atmosférica.



Tabla 5.24. (cont.)

Condiciones medias de operación en las plantas industriales estudiadas.

<i>Planta</i>	<i>Tipo</i>	<i>Conversión, %</i>	<i>Pérd. bruta, %</i>	<i>Recup., %</i>
ASUR	A	93.0	73.0	79
SAGUNTO	M	96.0	13.7	80
AVILES	M	96.0	14.3	70
TABLADA	M	96.0	18.8	55
FELGUERA	M	96.0	11.5	--
PUERTOLL.	B	96.4	2.8	--
VALLADOL.	B	96.0	9.8	--

A= alta presión; M= media presión; B= Presión atmosférica.



Tabla 5.25.

Características de las telas catalíticas de cada planta industrial.

<i>Planta</i>	<i>Tipo</i>	<i>N<sup>o</sup> telas</i>	$\phi_{\text{hilo}}$ (mm)	<i>mallas/cm<sup>2</sup></i>	<i>Pt-Rh, %</i>
ASUR	A	30	0.076	1000	90-10
SAGUNTO	M	8	0.060	1024	90-10
AVILES	M	8	0.072	1024	90-10
TABLADA	M	3	0.076	1024	90-10
		2	0.060	1024	95-5
FELGUERA	M	3	0.060	1024	95-5
PUERTOLL.	B	3	0.060	1024	95-5
VALLADOL.	B	3	0.060	1024	95-5

A= alta presión; M= media presión; B= Presión atmosférica.



Tabla 5.26.

Características de las telas recuperadoras de cada planta industrial.

<i>Planta</i>	<i>Tipo</i>	<i>N<sup>o</sup> telas</i>	$\phi_{\text{hilo}}$ (mm)	<i>aleación base Pd</i>
ASUR	A	3	0.177	Pd-Cu (5)
		4	0.096	Pd-Cu (5)
SAGUNTO	M	1	0.090	Base Pd (95)
		2	0.080	Base Pd (95)
AVILES	M	2	0.120	Pd-Ni (5)
		1	0.072	Pd-Ni (5)
TABLADA	M	1	0.076	Pd-Cu (5)
		1	0.072	Pd-Cu (5)
FELGUERA	M	No existe paquete recuperador		
PUERTOLL.	B	No existe paquete recuperador		
VALLADOL.	B	No existe paquete recuperador		

A= alta presión; M= media presión; B= Presión atmosférica.

El estudio realizado incluye la caracterización de las diferentes telas que componen un determinado paquete, por lo que éstas serán referenciadas asignándoles un número de posición dentro del mismo, creciente aguas abajo.



5.2.3. Caracterización morfológica y química de las telas catalíticas.

En la sección 5.1., apartado 5.1.2., se demostró que el platino en la superficie de las telas catalíticas usadas en una planta de alta presión se encuentra fundamentalmente como platino metálico. A su vez, el rodio, que en parte aparece como rodio metálico, principalmente lo hace como  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ . En la planta de alta presión el poder oxidante aumenta aguas abajo, como lo demuestra el hecho de que en las telas inferiores (mayor numeración) es posible encontrar estados de oxidación superiores. Aparentemente como consecuencia del poder oxidante de la mezcla, determinado por su composición, que incrementa aguas abajo, y la temperatura, que lo hace en sentido inverso, se forma una capa de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  que alcanza su máximo espesor en las telas 5-8 de un paquete formado por 30. Morfológicamente, sin embargo, apenas se aprecian diferencias entre las telas, porque la formación de planos o caras con distintas orientaciones, 'faceting', es muy intensa en todas ellas. A continuación dicho estudio se extenderá a las telas procedentes de las plantas industriales de presiones inferiores.



5.2.3.1. Composición química.

Observando los espectros XPS en las figuras 5.42. y 5.43. y las energías de enlace mostradas en la tabla 5.27., se deduce que el rodio y el platino se encuentran esencialmente en estado metálico en los dos tipos de plantas de presión atmosférica y media. No obstante, debido a las amplias colas que aparecen en el lado de mayor energía de enlace, no se excluye la eventual presencia de PtO y Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, dichos resultados contrastan fuertemente con los obtenidos en las telas de plantas de alta presión, en las que el rodio se encontraba casi exclusivamente como Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tampoco concuerdan con la creencia general obtenida de las investigaciones en microrreactores de que, incluso en las plantas de media presión, las telas desactivadas por el uso se asocian a la abundancia de Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie, Harbord (1974) y Rubel y cols. (1985). Por el contrario, sí coinciden con los resultados de McCabe y Smith (1987) en los que se pone de manifiesto que la reacción de oxidación del amoníaco siempre tiene lugar sobre una superficie relativamente libre de óxidos.



Tabla 5.27.

Energías de enlace (eV) correspondientes a las emisiones de Rh, Pt y Pd en las telas catalíticas y recuperadoras.

Muestra	C1s	O1s	Rh3d	Pt4f	Pd3d
AVILES (cat-1)	284.6	532.6 (530.3)	313.1-308.0	73.9-70.4	---
AVILES (cat-4)	284.6	532.2 (530.2)	313.4-308.2	74.1-70.8	---
AVILES (cat-8)	284.6	532.2 (530.3)	313.6-308.2	74.3-70.9	---
AVILES (rec-1)	284.6	531.6 (529.7)	313.2-308.0	73.4-70.4	339.7-334.4
AVILES (rec-3)	284.6	531.1 (530.1)	313.3-308.2	73.6-70.5	339.9-334.5
PUERTO. (cat-1)	284.6	532.3	314.0-308.1	74.4-70.9	---
PUERTO. (cat-3)	284.6	531.5 (?)	313.6-308.0	74.1-70.7	---

(paréntesis referidos al hombro).



Figura 5.42.

Espectros XPS de las emisiones Pt4f en las telas catalíticas y recuperadoras de la planta de Avilés. (a=cat-1; b=cat-4; c=cat-8; a'=rec-1; b'=rec-3)

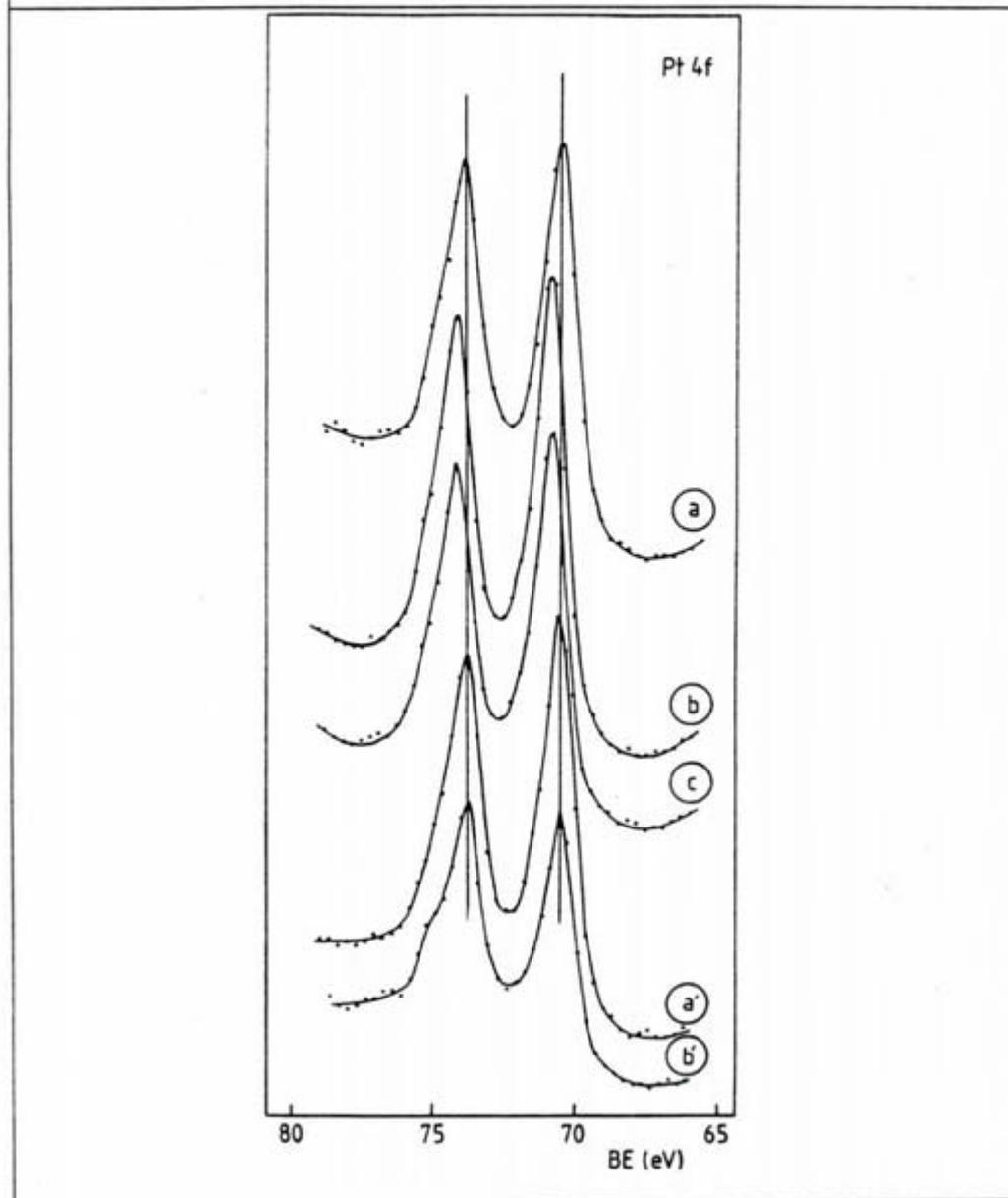
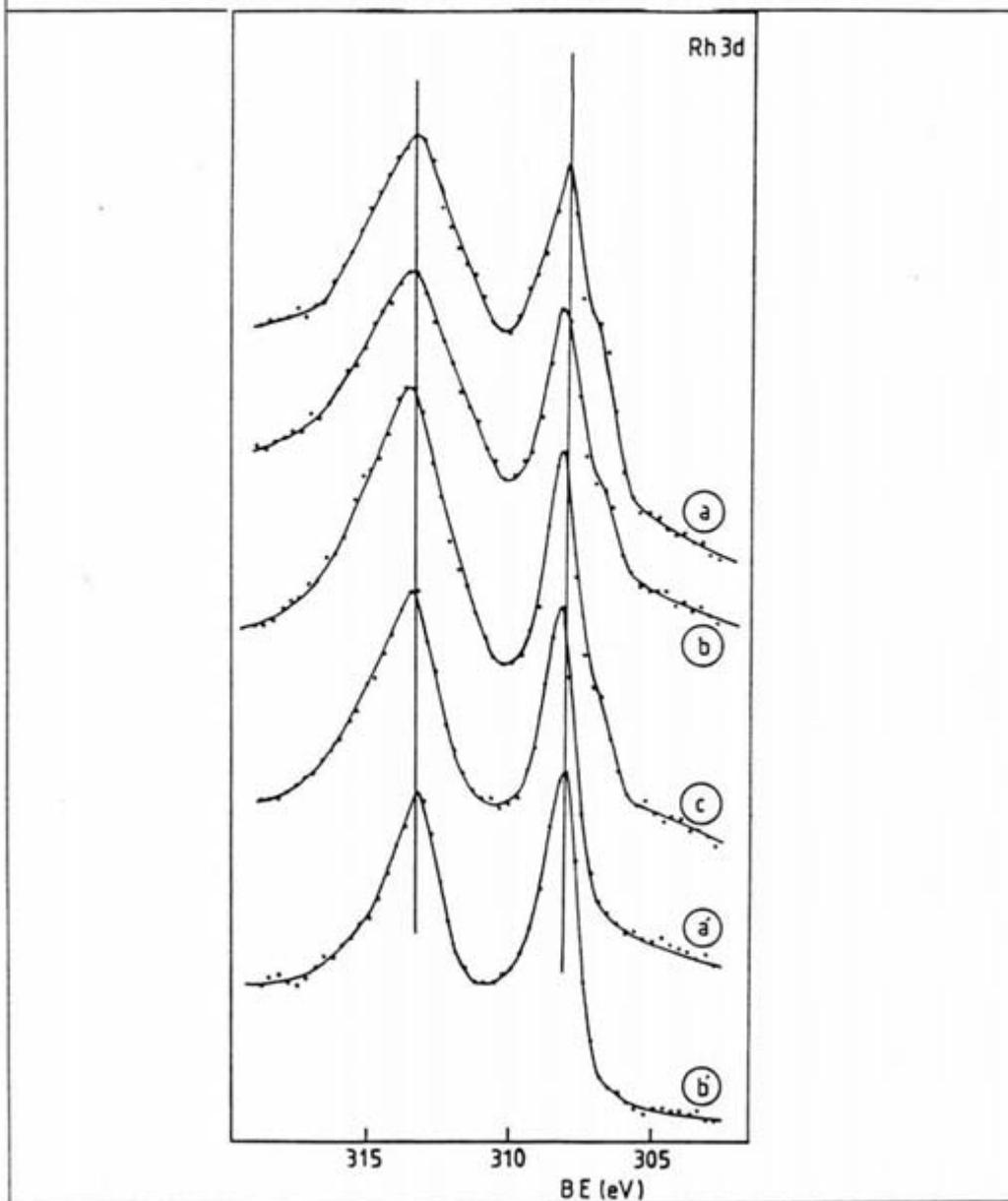


Figura 5.43.

Espectros XPS de las emisiones Rh3d en las telas catalíticas y recuperadoras de la planta de Avilés. (a=cat-1; b=cat-4; c=cat-8; a'=rec-1; b'=rec-3)



Adicionalmente, a partir de las intensidades de los picos y de los factores de sensibilidad tabulados, se ha calculado la relación atómica Rh/Pt en la superficie de las telas catalíticas. Los resultados de la **tabla 5.28.** muestran que, aun cuando dicha relación es mayor en la planta de media presión que en la de presión atmosférica, en ambos casos el enriquecimiento superficial en rodio disminuye aguas abajo, en claro contraste con lo encontrado en las telas catalíticas pertenecientes a una planta de alta presión, sección 5.1., apartado 5.1.2., subapartado 5.1.2.2., **tabla 5.11.**, con lo que cabría esperar de un poder oxidante de la mezcla creciente aguas abajo y, sobre todo, de los resultados que se han obtenido por EDX.



Tabla 5.28.

Relación atómica superficial en las telas usadas para las plantas de Avilés (media presión) y Puertollano (presión atmosférica).

<i>Muestra</i>	<i>Rh/Pt</i>	<i>Pt/Pd</i>	<i>Rh/Pd</i>
AVILES (cat-1)	0.82	---	---
AVILES (cat-4)	0.46	---	---
AVILES (cat-8)	0.40	---	---
AVILES (rec-1)	0.46	0.47	0.22
AVILES (rec-3)	0.28	0.15	0.04
PUERTO. (cat-1)	0.50	---	---
PUERTO. (cat-3)	0.22	---	---



Los análisis globales de las superficies, obtenidos por EDX, aunque mucho menos superficiales que los procedentes de XPS, muestran, **figuras 5.44. y 5.45.**, que la relación atómica Rh/Pt en las telas catalíticas incrementa aguas abajo y, aun con pequeñas diferencias, la relación en el anverso es menor que en el reverso. Al comparar la discrepancia de resultados entre EDX y XPS es notable observar que los valores obtenidos con ambas técnicas son coincidentes para las primeras telas del paquete. Las divergencias aparecen principalmente en los resultados correspondientes a las últimas telas del reactor.



Figura 5.44.

Variación de la relación Rh/Pt en las telas del paquete catalítico de la planta de Sagunto.

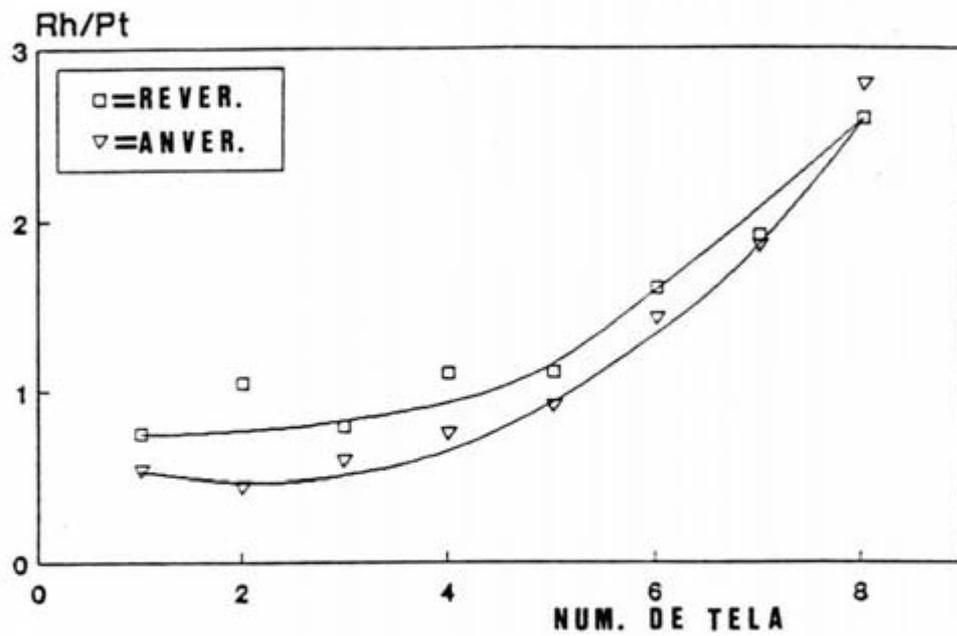
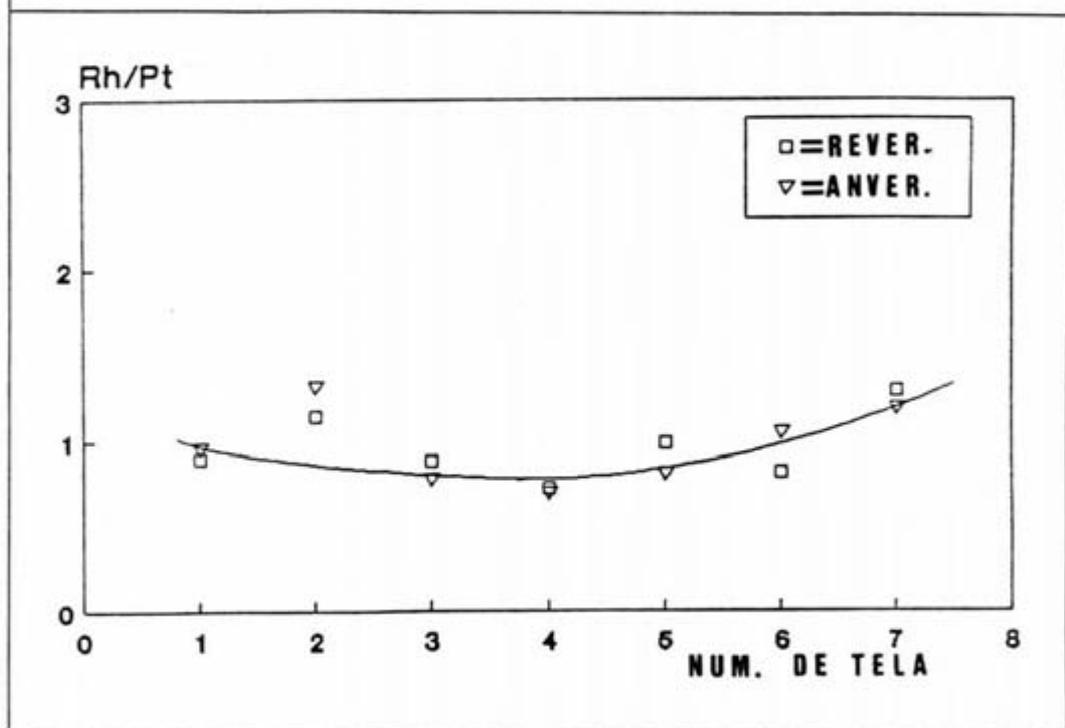


Figura 5.45.

Variación de la relación Rh/Pt en las telas del paquete catalítico de la planta de Avilés.



5.2.3.2. Aspectos morfológicos.

Las telas, dependiendo de su posición dentro del paquete, y a diferencia de lo que ocurría en la planta de alta presión, presentan aspectos morfológicos claramente diferenciados. Un estudio más detenido de estos aspectos permitirá, no solamente adquirir un mejor conocimiento del proceso, sino también entender el origen de las discrepancias observadas entre los resultados EDX y XPS.

En las **figuras 5.46. y 5.47.**, puede apreciarse el aspecto que presentan las diferentes telas catalíticas en una planta de media presión. En ellas se pone de manifiesto que el 'faceting' y la reconstrucción son mucho más evidentes en las telas superiores, **figura 5.46.**, que en las inferiores, **figura 5.47.** El fenómeno contrario tiene lugar con el ataque químico intergranular, 'etching', que resulta muy acusado en las telas inferiores, **figura 5.47.**, e invisible en las telas superiores, **figura 5.46.** Las **figuras 5.48., 5.49. y 5.50.**, muestran los cambios morfológicos experimentados por las telas cuando son sometidas conjuntamente a 'etching' y 'faceting' progresivamente más severos. En la **figura 5.48.**, el 'etching' es intergranular y el 'faceting' poco importante; en la **figura 5.49.**, ambos, el 'etching' intergranular y el 'faceting' son importantes; y en la **figura 5.50.**, el ataque intergranular se



ha convertido en intragranular y el 'faceting' es muy acusado.

#### 5.2.3.3. Discusión.

Un ataque intergranular fuerte unido a un 'faceting' poco importante, tal y como ocurre en las telas inferiores de cada paquete catalítico en las plantas de presión atmosférica y media, hace que la superficie aparezca muy heterogénea, ya que dentro de cada grano la relación Rh/Pt es pequeña frente a los valores muy grandes alcanzados en los límites de grano. En estas condiciones, una técnica de análisis no superficial, como EDX, sobreestima la contribución de los límites de grano; en cambio, una técnica analítica superficial como XPS subestima el efecto de los mismos. Esta es probablemente la razón por la cual los resultados obtenidos con ambas técnicas para las telas inferiores están en claro desacuerdo. Por el contrario, un 'faceting' muy acusado, tal y como sucede en las telas superiores del paquete catalítico, hace aparecer la superficie mucho más homogénea y, en este caso, los resultados obtenidos por ambas técnicas son coincidentes.



5.2.4. Caracterización morfológica y química de las telas de aleación con base paladio.

En este caso, el estudio ya realizado de caracterización de las telas recuperadoras en una planta de alta presión, sección 5.1., apartado 5.1.3., se extiende al de dichas telas en plantas de media presión. Como ya se ha indicado, las plantas de presión atmosférica no suelen utilizar telas recuperadoras, ya que las pérdidas de catalizador son pequeñas, **tabla 5.24.**

En la **figura 5.51.** se muestran las líneas principales del espectro fotoelectrónico correspondiente al Pd3d. De acuerdo con la energía de enlace atribuida, **tabla 5.27.**, dichas líneas deben asignarse al Pd<sup>0</sup>; sin embargo, ya en la tela n<sup>o</sup>1, a', se pone de manifiesto la presencia de un hombro en el lado de energía de enlace más alta, el cual se hace mucho más destacado en la tela n<sup>o</sup>3, b', y que en virtud de su energía de enlace, **tabla 5.27.**, puede asignarse a PdO.

Análogamente a lo observado en las telas catalíticas, el platino y el rodio existentes, en virtud del proceso de recuperación, también se encuentran, fundamentalmente, en estado metálico. Este resultado contrasta de nuevo con los correspondientes a una planta de alta presión, sección 5.1.,



apartado 5.1.3., en cuyas telas recuperadoras los elementos se encontraron en los estados oxidados, platino como PtO y PtO<sub>2</sub>, rodio como Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y paladio como PdO y PdO<sub>2</sub>.

Desde el punto de vista de la composición química, las relaciones atómicas Pt/Pd y Rh/Pd, **tabla 5.28.**, decrecen aguas abajo, indicando claramente el efecto direccional del proceso de recuperación. Las concentraciones de platino en dichas telas de plantas de media presión resultan netamente inferiores a las obtenidas en las telas de plantas de alta presión, sección 5.1., apartado 5.1.3., subapartado 5.1.3.3., **tabla 5.15.**, como era de esperar de la mayor dificultad para la formación y evaporación de PtO<sub>2</sub> en las telas catalíticas.

En la **figura 5.52.**, se muestra la relación Pt/Pd obtenida mediante EDX. De nuevo, la disminución de la relación aguas abajo y, a su vez, las diferencias observadas entre anverso y reverso indican el efecto direccional del proceso de recuperación. Los resultados de los análisis EDX y XPS son coincidentes en este caso, porque un 'faceting' muy acusado hace que la superficie aparezca homogénea.



Figura 5.51.

Espectros XPS correspondientes a las emisiones Pd3d en las telas recuperadoras de la planta de Avilés. (a' = rec-1; b' = rec-3).

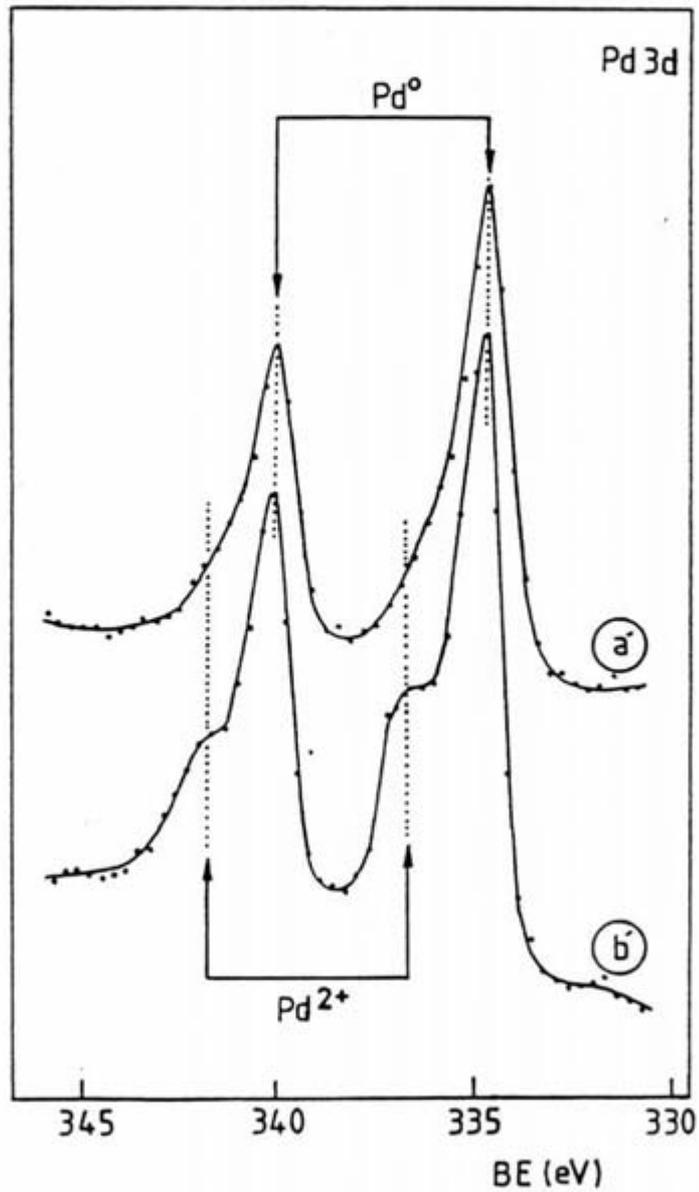
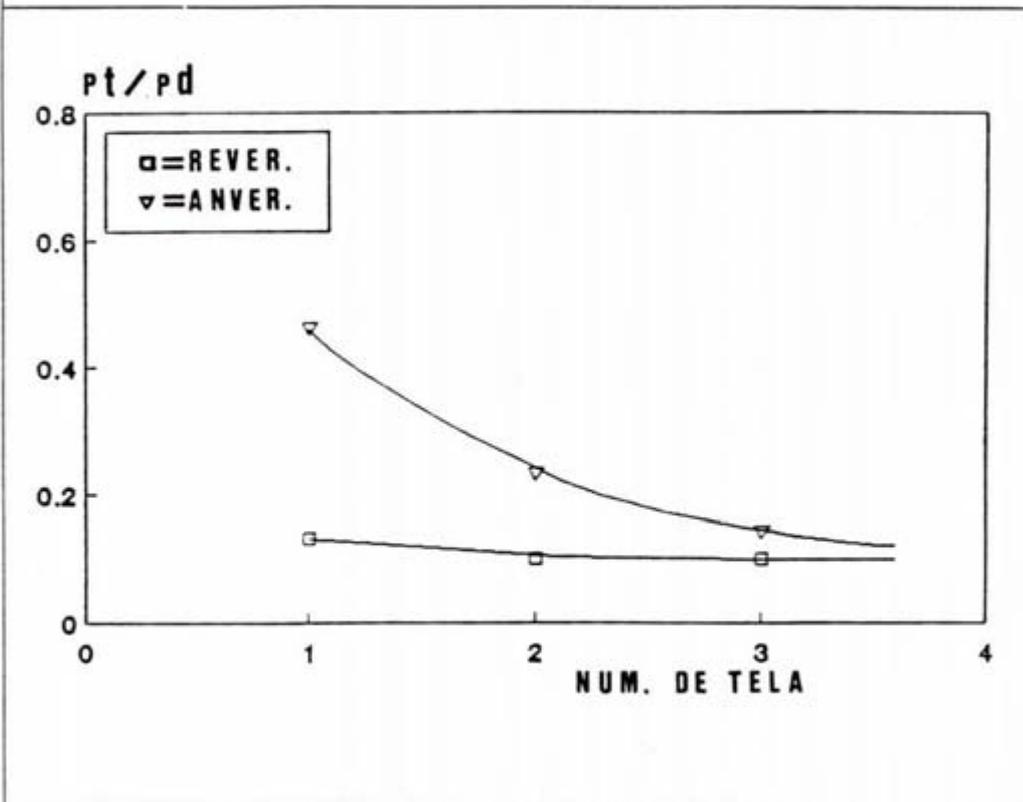


Figura 5.52.

Variación de la relación atómica Pt/Pd en las telas recuperadoras de la planta de Avilés.



### 5.3. Análisis comparativo de los tres tipos de plantas.

#### 5.3.1. Aspectos morfológicos.

Las figuras 5.53., 5.54. y 5.55. muestran que, aunque el estado final de las telas es en todos los casos de un gran deterioro, el proceso de reconstrucción debido al 'faceting' disminuye progresivamente desde la planta de alta presión a la de presión atmosférica. De manera análoga, el estado final de las telas recuperadoras, figuras 5.56. y 5.57., muestra de nuevo que el 'faceting' es mucho más acusado en la tela correspondiente a la planta de alta presión que en la de media presión. Dichos resultados están de acuerdo con otras experiencias que demuestran que la reconstrucción depende principalmente de la composición de la mezcla y de la temperatura, McCabe y cols. (1974), y, evidentemente, dichos parámetros varían notablemente de una planta a otra.

#### 5.3.2. Composición química.

No sólo morfológicamente, sino de una forma general, también existen claras diferencias en la composición química de las superficies de las telas procedentes de una u otra planta, tal y como se deduce de las relaciones Rh/Pt en las telas catalíticas y Pt/Pd en las telas recuperadoras obtenidas

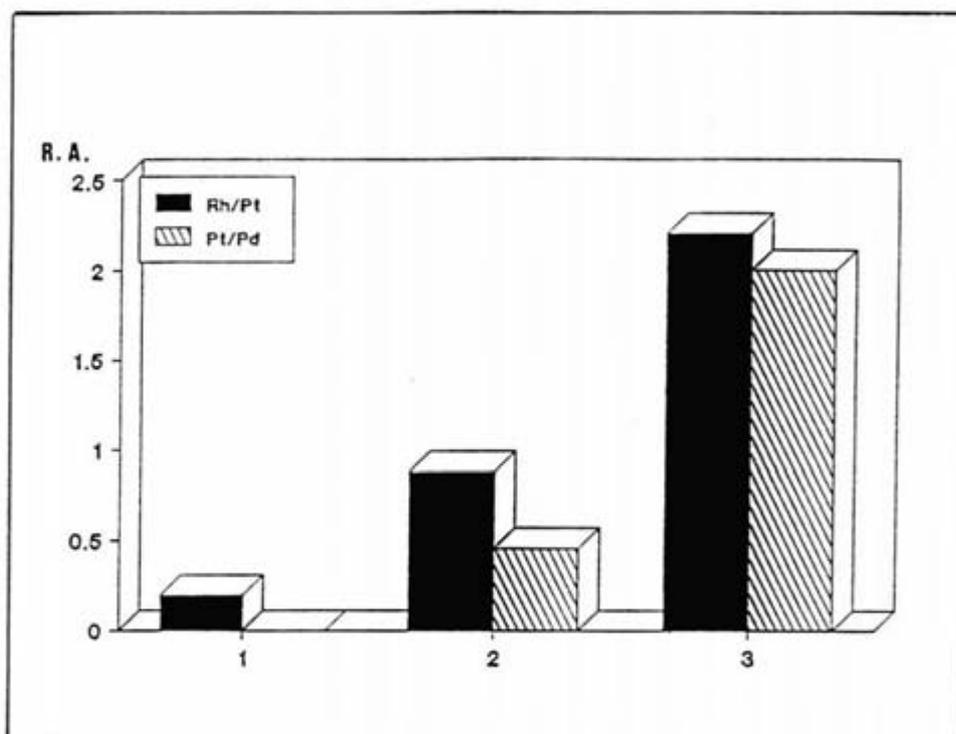


mediante EDX, **figura 5.58.** Como era de esperar, en una planta de alta presión la presión parcial del oxígeno es mayor, las pérdidas por evaporación de  $\text{PtO}_2$  más elevadas y, consecuentemente, el enriquecimiento en rodio también es superior. Esta conclusión contrasta con los valores obtenidos en las telas de plantas de presión atmosférica, en las cuales el enriquecimiento en rodio es poco importante. Análogamente sucede con la relación Pt/Pd en las telas recuperadoras, ya que dicho platino procede de las telas catalíticas y, en consecuencia, dicha relación guarda analogía con la Rh/Pt en estas últimas telas.



Figura 5.58.

Comparación de la relación atómica Rh/Pt en las telas catalíticas y Pt/Pd en las telas recuperadoras de las diferentes plantas estudiadas: 1) Presión atmosférica; 2) Media presión; 3) Alta presión.



En la **figura 5.59.** aparece representada la relación atómica Rh/Pt, obtenida como promedio de todas las telas que forman el paquete, corregidas al mismo tiempo de uso (100 días), frente a la temperatura de operación de cada planta. Salvo en el caso de la planta de Tablada, la correlación obtenida es buena, lo que indica que la temperatura es la causa principal del enriquecimiento superficial en rodio. Además, en el rango de temperaturas 850-950<sup>0</sup>C, la relación Rh/Pt crece notablemente, de acuerdo con el mecanismo generalmente aceptado del enriquecimiento en rodio basado en la formación y posterior evaporación de PtO<sub>2</sub> volátil.



Figura 5.59.

Correlación de la relación Rh/Pt en la superficie obtenida como promedio de todas las telas que forman el paquete con la temperatura de operación del reactor. (1=Puertollano; 2=Tablada; 3=Felguera; 4=Valladolid; 5=Sagunto; 6=Avilés; 7=Asur).

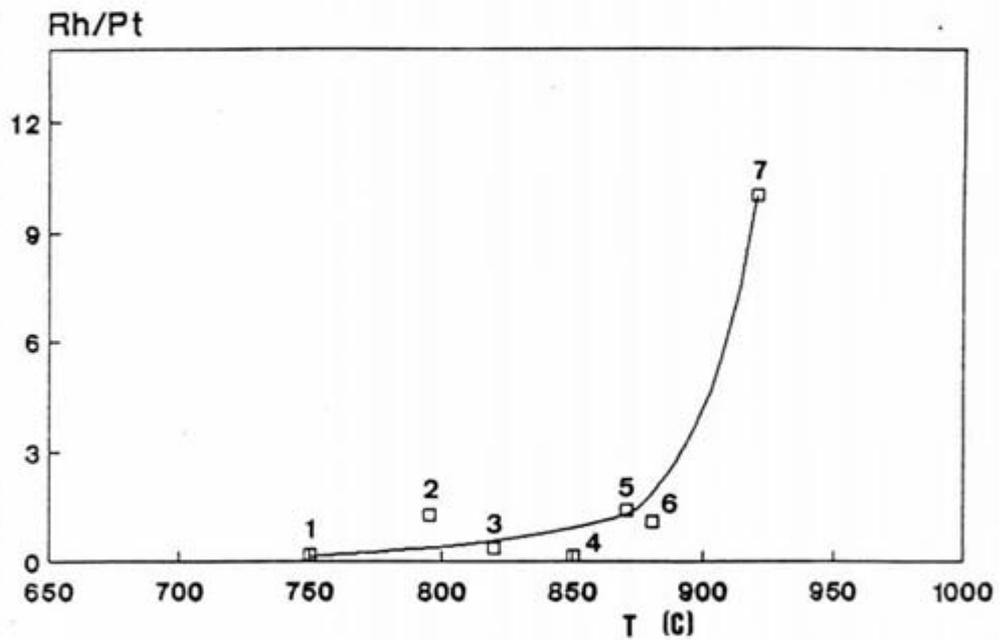


Figura 5.46. Aspecto de la tela catalítica nº1 de la planta de Tablada (media presión).

Figura 5.47. Aspecto de la tela catalítica nº5 de la planta de Tablada (media presión).

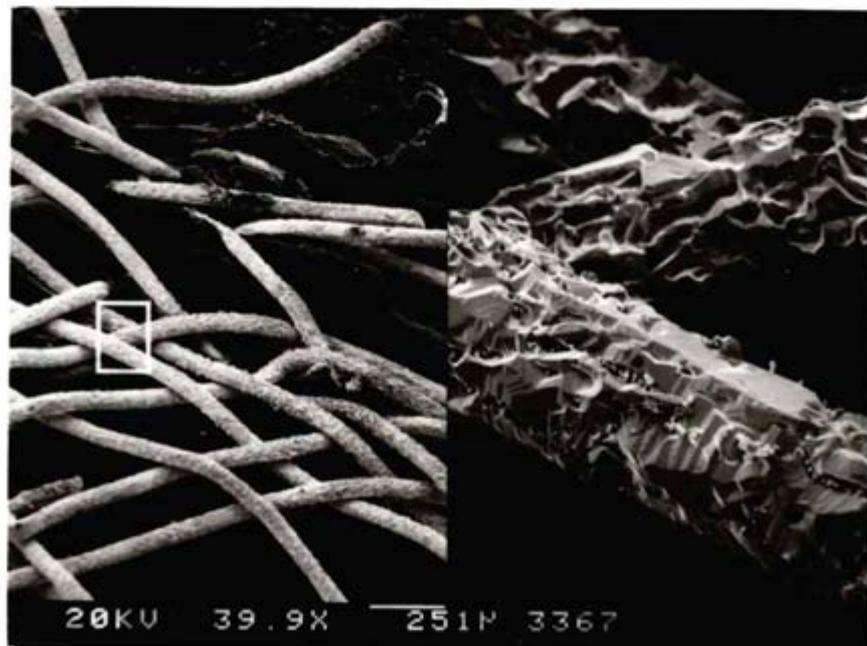
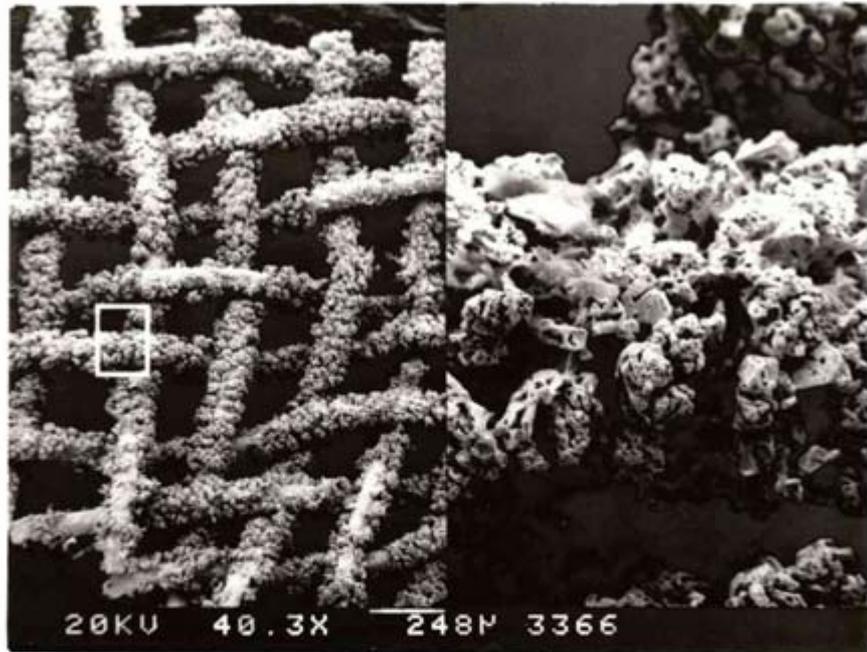


Figura 5.48. Aspecto morfológico de una tela catalítica con 'etching' intergranular y 'faceting' poco importante.

Figura 5.49. Aspecto morfológico de una tela catalítica con 'etching' intergranular y 'faceting' significativos.

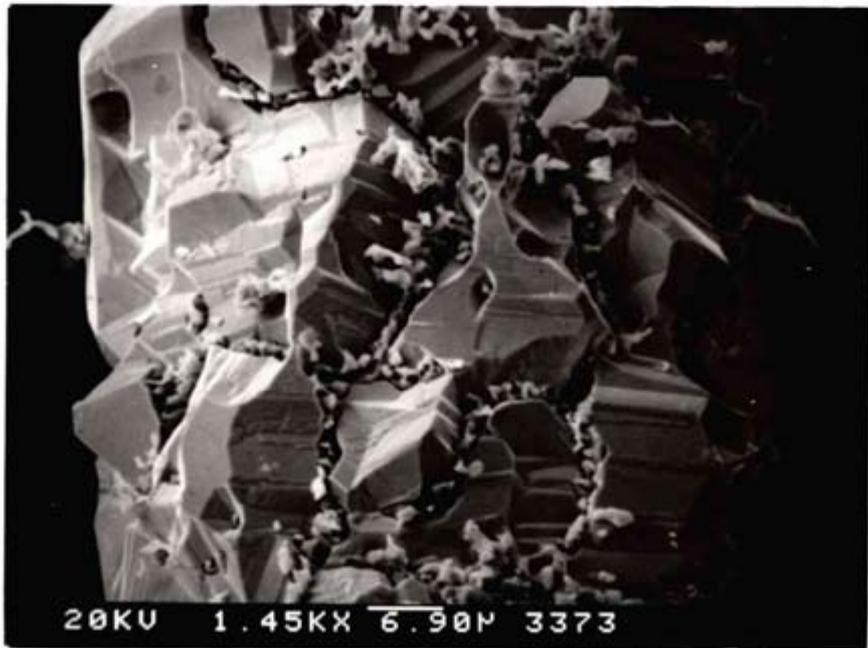
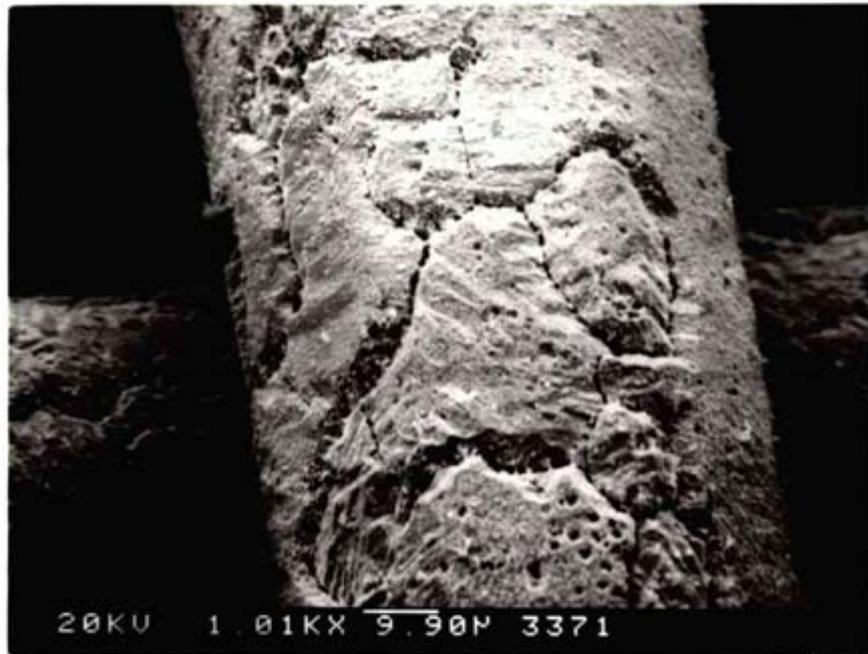
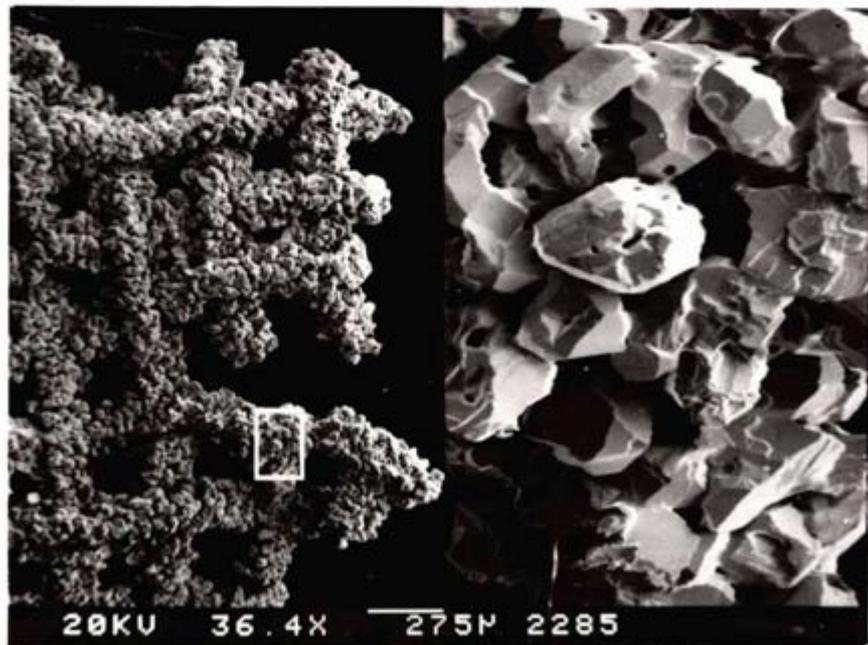
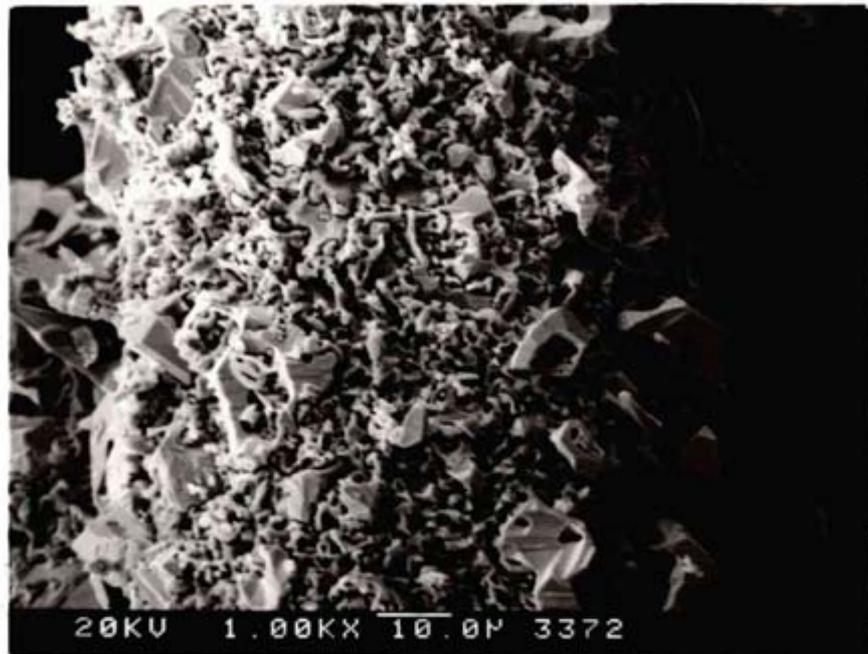


Figura 5.50. Aspecto morfológico de una tela catalítica con ataque intragranular y 'faceting' muy acusado.

Figura 5.53. Comparación de las primeras telas catalíticas en las distintas plantas industriales: alta presión.



**Figura 5.54. Comparación de las primeras telas catalíticas en las distintas plantas industriales: media presión.**

**Figura 5.55. Comparación de las primeras telas catalíticas en las distintas plantas industriales: presión atmosférica.**

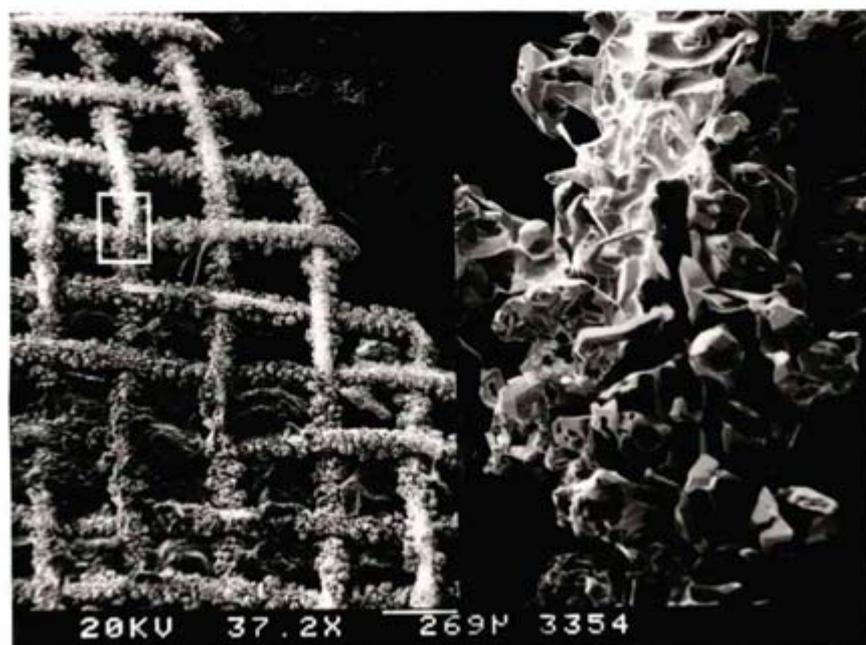
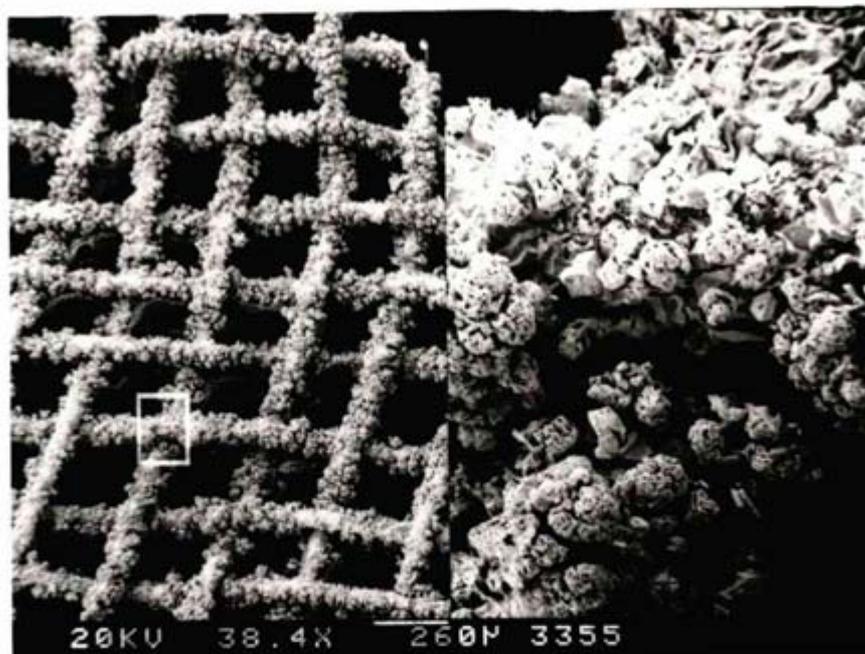
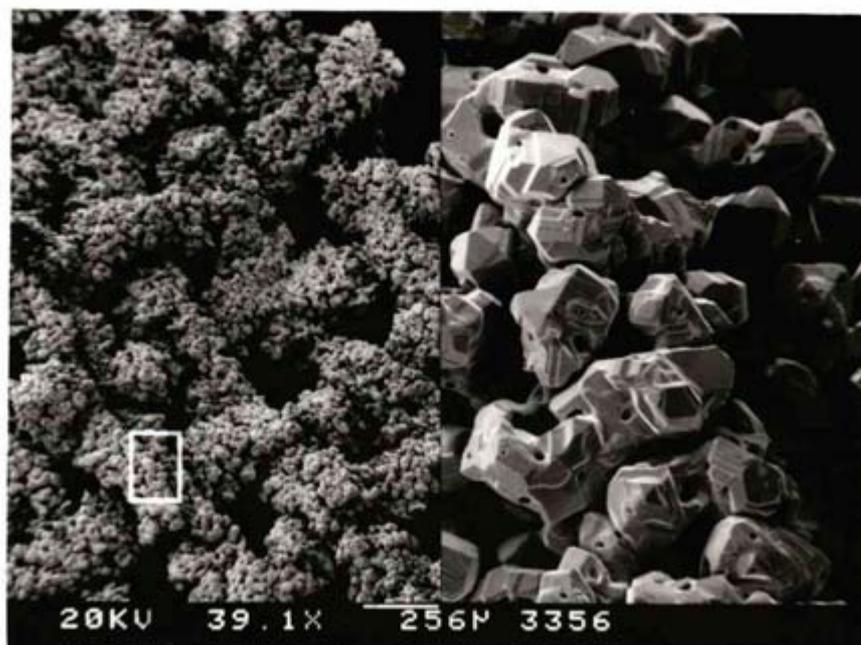
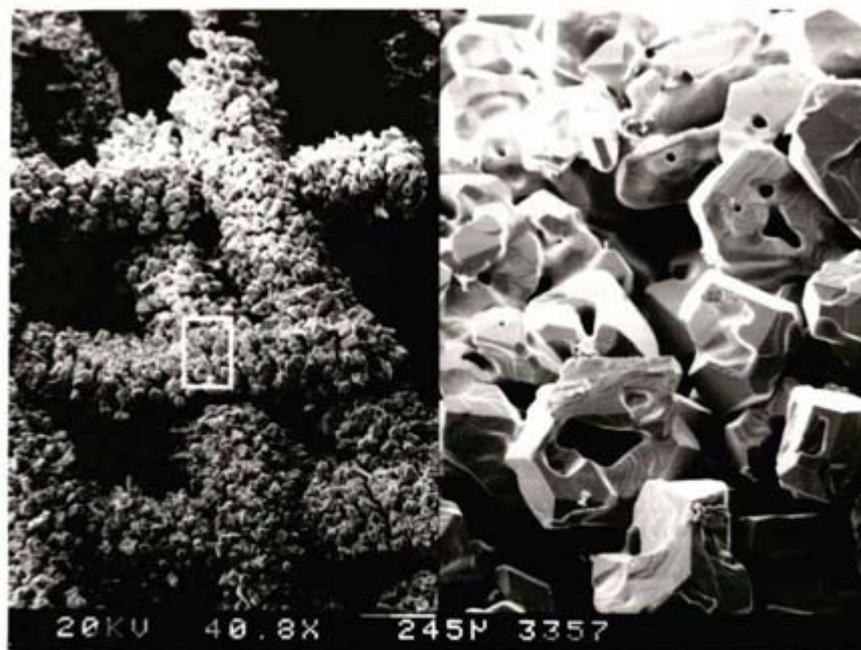


Figura 5.56. Comparación de las primeras telas de aleación de paladio en las distintas plantas: alta presión.

Figura 5.57. Comparación de las primeras telas de aleación de paladio en las distintas plantas: media presión.



### Comparación de plantas

La determinación del contenido en impurezas de las telas catalíticas, telas recuperadoras y polvo en las plantas de media presión y de presión atmosférica, suministró resultados similares a los obtenidos en la planta de alta presión. Así, el *hierro* es un contaminante común a todas las muestras catalíticas de las plantas analizadas, con concentraciones del orden de 400-1000 ppm, seguido por *calcio* y *magnesio* (Avilés, Sagunto, Puertollano). En menor proporción se detectaron *cinc* y *cobre*, no habiéndose registrado otros elementos, **tablas 14, 15, 17, 18, 19, 21 y 22 del ANEXO.**

En cuanto a las telas recuperadoras, las dos plantas analizadas (Sevilla y Avilés) presentan como impureza mayoritaria el *hierro*, ( $\cong$  300-900 ppm), seguido de *calcio* ( $\cong$  100-300 ppm), *magnesio* ( $\cong$  100-200 ppm), y en algunos casos, *cinc* y *cobre*. Como puede observarse, los resultados son totalmente similares a los obtenidos con las telas catalíticas, **tablas 16, 17 y 20 del ANEXO).**

Igualmente se han investigado muestras de polvo recogido sobre la superficie del catalizador, en las plantas de Avilés y Valladolid. La impureza mayoritaria fue el *hierro*, seguido de *calcio*, *magnesio*, *níquel* y *cromo*, para ambas plantas. En general, la muestra de polvo procedente de la planta de Avilés se reveló mucho más contaminada que la de Valladolid,



fundamentalmente en lo que se refiere al *aluminio*, que no se detectó en esta última, **tablas 17 y 22 del ANEXO.**

### 5.3.3. Conclusiones.

Por todo lo expuesto, del estudio comparativo del estado químico y morfológico de las telas catalíticas y recuperadoras, si existen, usadas en plantas de media presión y de presión atmosférica, con las de alta presión, se deduce que las diferentes condiciones de operación de las plantas influyen notablemente en el estado de reconstrucción, enriquecimiento de la superficie de las telas catalíticas en rodio y de las telas recuperadoras en platino, así como en el estado de oxidación. El menor poder oxidante de la mezcla gaseosa, debido a una menor presión parcial de oxígeno y a la inferior temperatura, hacen que la mayor parte del proceso catalítico y de recuperación ocurra con los elementos en estado metálico. La disminución de la actividad catalítica observada en las últimas fases de uso de las telas debe venir asociada al enriquecimiento en rodio de la superficie en el estado  $Rh^0$ , menos activo que el platino, y no a la formación de  $Rh_2O_3$  como ocurre en las plantas de alta presión.



## **CAPITULO 6.- CONCLUSIONES GENERALES**



CAPITULO SEIS. CONCLUSIONES GENERALES.

**PRIMERA.** El pretratamiento de activación del catalizador de platino-rodio conduce a importantes cambios estructurales, enriquecimiento de la superficie en platino y la casi ausencia de óxidos, por lo que las condiciones en que este pretratamiento se efectúa son extremadamente críticas.

**SEGUNDA.** Del estudio del estado de la superficie de las telas catalíticas se deduce que durante la operación ocurre una gran recristalización y enriquecimiento en rodio de la superficie, lo que probablemente es causa de la progresiva desactivación del catalizador. Dicho enriquecimiento en rodio ocurre como consecuencia de la pérdida de platino en forma de  $PtO_2$  volátil.

**TERCERA.** La estructura final de los hilos desactivados consta de dos capas de diferente grosor y porosidad de  $Rh_2O_3$  rodeando a un núcleo con la composición original del catalizador.

**CUARTA.** El estado final de las telas catalíticas depende de su posición en el reactor y su orientación respecto a la corriente. La relación Rh/Pt presenta un máximo en el primer tercio del paquete, como consecuencia de un equilibrio entre la temperatura de las telas y la capacidad óxido-reductora de



## Conclusiones

la mezcla gaseosa.

**QUINTA.** La proporción de impurezas, fundamentalmente  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , desciende ligeramente aguas abajo del reactor, no habiéndose apreciado diferencias notables entre anverso y reverso de las telas.

**SEXTA.** En las telas recuperadoras el  $\text{PtO}_2$  en fase gaseosa se adsorbe, disocia y alea con el paladio en el proceso de retención. La existencia en la superficie de partículas de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  se debe a su arrastre por la corriente gaseosa.

**SEPTIMA.** Se discrimina entre los dos tipos de sistemas recuperadores con base paladio usados habitualmente en plantas de alta presión, comparando la bondad de los mecanismos de recuperación en ambos casos, y estableciendo las vías de pérdida de los metales, mayoritarios y minoritarios, integrantes de las aleaciones.

**OCTAVA.** El óxido de rodio estable se acumula en el polvo de las telas catalíticas y recuperadoras, siendo además arrastrado mecánicamente y depositado a lo largo de los diversos equipos, en concentraciones dependientes del tamaño de partícula y la velocidad de flujo del gas.



## Conclusiones

**NOVENA.** Los óxidos volátiles,  $\text{PtO}_2$  y  $\text{PdO}$ , condensan fundamentalmente en los primeros intercambiadores de calor, lo que sustenta el mecanismo propuesto para dar cuenta de las pérdidas de ambos metales.

**DECIMA.** El origen de las impurezas observadas es básicamente de dos tipos: externo, relativo a la contaminación ambiental, e interno, debido a la degradación térmica y la corrosión por los gases nitrosos de los materiales de construcción de los equipos. La concentración más elevada se adscribe al hierro en forma de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , seguido de cromo, níquel, cobre y manganeso, presumiblemente integrados en los óxidos correspondientes.

**UNDECIMA.** En las plantas de media presión y de presión atmosférica ocurren fundamentalmente los mismos procesos que en las de alta presión; sin embargo, los efectos de la recristalización y la evaporación de  $\text{PtO}_2$  en la morfología aparecen claramente diferenciados.

**DUODECIMA.** La disminución de la actividad catalítica observada en este tipo de plantas se asocia al enriquecimiento de la superficie en rodio metálico, no a la formación de su óxido como en las plantas de alta presión. El proceso de recuperación es direccional, y también ocurre con los elementos en estado metálico.



## *Conclusiones*

DECIMOTERCERA. En resumen, en la presente memoria se establecen de forma clara las condiciones físico - químicas en que se efectúa el proceso catalítico y recuperador para la reacción de oxidación del amoníaco a óxido nítrico, en los tres tipos básicos de plantas industriales existentes. De este modo, se posibilita el control adecuado del proceso y la extensión de la vida útil del catalizador, ampliando considerablemente las perspectivas de investigación en un campo de innegable interés económico a escala industrial.



## **CAPITULO 7.- BIBLIOGRAFIA**



CAPITULO SIETE. BIBLIOGRAFIA

"A PROCESS FOR RECOVERING THE NOBLE METAL WHICH IS VOLATILISED DURING CATALYTIC REACTIONS". 1967. DEGUSSA. Pat. N<sup>o</sup> 1,082,105. 3 pp.

AKHTAR, M. y TOMKINS, F.C. 1971. "The hydrogen / oxygen titration on platinum films". En: Trans Faraday Soc., 67, 2454-2460.

ALCOCK, C.B. 1961. "The gaseous oxides of the platinum metals". En: Platinum Metals Rev., 5, 4, 134-139.

ALCOCK, C.B. y HOOPER, G.W. 1960. "Thermodynamics of the gaseous oxides of the platinum group metals". En: Proc.R.Soc., A254, 551-561.

ALVAREZ GONZALEZ, J.R., y CORDON RODRIGUEZ, R. 1980. "Rendimiento de la reacción de la oxidación de amoníaco a óxido nítrico en función de la temperatura, el caudal y la composición de los gases de entrada". En: Anales de Química, 76, 137-141.

ALVAREZ GONZALEZ, J.R.; CORDON RODRIGUEZ, R. y JIMENEZ GOMEZ, J. 1982. "Estudio de catalizadores platínicos y no platínicos en la oxidación de amoníaco a óxido nítrico". En: Ingeniería



## Bibliografía

Química. Nov. 133-137.

ALVAREZ GONZALEZ, J.R.; CORDON RODRIGUEZ, R., Y JIMENEZ GOMEZ, J. 1984. "Catalizadores mixtos de Pt-Ni y Pt-acero inoxidable 37/18 en la oxidación de amoníaco a NO". En: Ingeniería Química. Abril. 175-177.

ANDERSON, D.R. 1988. "Surface areas of ammonia oxidation gauzes". En: Stud. Surf. Sci. Catal., 38, 445-455.

ANDERSON, D.R. 1988. "Catalytic etching of platinum alloy gauzes". En: J. Catal., 113, 475-489.

ANDREW, S.P.S. 1985. "The oxidation of ammonia". En: Nitric acid and fertilizer nitrates. Ed. C. Keleti. Marcel Dekker, Inc., New York, 31-40.

ANDRUSSOW, Z. 1951. "Über die katalytische ammoniak-oxydation und die schnellverlaufenden katalytischen prozesse". En: Angew. Chem., 63, jahrg, n<sup>o</sup>1. 21-27.

ASSCHER, M.; GUTHRIE, W.L.; LIN, T.H. y SOMORJAI, G.A. 1984. "A molecular beam surface scattering study of ammonia oxidation on the Pt(111) crystal face". En: J. Phys. Chem., 88, 15, 3233-3238.



## Bibliografía

BAKER, R.T.K.; THOMAS, R.B. y NOTTON, J.H.F. 1974. "The behaviour of platinum catalysts for ammonia oxidation. Studies by controlled atmosphere microscopy". En: Platinum Metals Rev., 18, 4, 130-136.

BARTLETT, R.W. 1967. "Platinum oxidation kinetics with convective diffusion and surface reaction". En: J. Electrochem. Soc., 114, 6, 547-550.

BERRY, R.J. 1978. "Study of multilayer surface oxidation of platinum by electrical resistance technique". En: Surface Sci., 76, 415-442.

BISHOP, D.C. y HEYWOOD, A.E. 1980. "Segments d'empilement de toiles et procédé de fabrication". Pat. N<sup>o</sup> 7915468. Bélgica. 16 págs.

BISHOP, D.C. y HEYWOOD, A.E. 1980. "Stratification segments of gauze". Pat. N<sup>o</sup> 883,056. Johnson Matthey. 18 págs.

BISHOP, D.C. y HEYWOOD, A.E. 1984. "Gauze/wire pad pack segments for catalytic reactor". Brit. U.K. Pat. N<sup>o</sup> 2,141,042. 9 págs.

BISHOP, D.C. y HEYWOOD, A.E. 1986. "Catchment packs and catchment pack segments for catalytic reactors". Pat. N<sup>o</sup>



## Bibliografía

8406363. Johnson Matthey. 18 págs.

BISHOP, D.C. y HEYWOOD, A.E. 1988. "Catchment packs". Can. CA. Pat. N<sup>o</sup> 1,240,305. Johnson Matthey. 21 págs.

BODENSTEIN y BÜTTNER. 1934. Trab. IX. Congr. Int. Quím. Pura y Aplicada., 3, 475.

BOLETIN DE LA ASOCIACION NACIONAL DE FABRICANTES DE FERTILIZANTES ESPAÑOLES, ANFFE. 1989. Noviembre.

BOND, G.C. 1962. "Catalysis by Metals". Ac. Press. New York.

BRADLEY, J.K. y DRAKE, G. 1981. "Nitric acid technology". En: Proc. Fert. Soc., n<sup>o</sup>200.

BREWER, L. 1953. En: Chem. Rev., 51, 1.

BRUNBORG, I. y HOLMESLAND, P.B. 1985. "The history of nitric acid". En: Nitric acid and fertilizer nitrates. Ed. C. Keleti. Marcel Dekker Inc., New York. 1-17.

BUSBY, J.A.; KNAPTON, A.G. y BUDD, A.E.R. 1978. "Catalytic process in nitric acid manufacture". En: Proc. Fert. Soc., n<sup>o</sup>169, 39 págs.



## Bibliografía

BUSBY, J.A. y TRIMM, D.L. 1977. "The effect of metal oxides on Pt-Rh gauze catalysts for the oxidation of ammonia". En: Chem. Eng. J., 13, 2, 149-151.

BUSBY, J.A. y TRIMM, D.L. 1979. "Initial activation of Pt-Rh gauzes for the catalytic oxidation of ammonia". En: J. Catal., 60, 3, 430-440.

CHASTON, J.C. 1964. "Reactions of oxygen with the platinum metals. I. The oxidation of platinum". En: Platinum Metals Rev., 8, 2, 50-53.

CHASTON, J.C. 1965. "Reactions of oxygen with the platinum metals. II. Oxidation of ruthenium, rhodium, iridium and osmium". En: Platinum Metals Rev., 9, 2, 51-56.

CHASTON, J.C. 1965. "Reactions of oxygen with the platinum metals. III. The oxidation of palladium". En: Platinum Metals Rev., 9, 4, 126-129.

CHASTON, J.C. 1969. "The solid oxides of platinum and rhodium. Formation in high pressures of oxygen". En: Platinum Metals Rev., 13, 1, 28-29.

CHASTON, J.C. 1975. "The oxidation of the platinum metals. A descriptive survey of the reactions involved". En: Platinum



Metals Rev., 19, 4, 135-140.

CHILTON, T.H. 1968. "Strong water: nitric acid: sources, methods of manufacture and uses". M.I.T. Press. Cambridge. Cap. 3 y 4.

CONNOR, H. 1967. "Manufacture of nitric acid. The role of platinum alloy gauzes in the ammonia oxidation process". En: Platinum Metals Rev., 11, 2, 60-69.

CONTOUR, J.P.; MOUVIER, G.; HOOGEWYS, M. y LECLERE, C. 1977. "X-ray photoelectron spectroscopy and electron microscopy of Pt-Rh gauzes used for catalytic oxidation. of ammonia". En: J. Catal., 48, 217-228.

DAVISON, S.G. 1974. En: Progress in Surf. Sci., vol 9, pág. 83. Pergamon Press. Oxford.

DELGASS, W.N.; HALLER, G.L.; KELLERMAN, R. y LUNSFORD, J.H. (Eds). 1979. "Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis". Academic Press. Nueva York. Cap. 8.

DELMON, B. 1985. "Characterization of catalyst deactivation: industrial and laboratory time scales". En: Appl. Catal., 15, 1-16.



## Bibliografía

DENNY, J. y TWIGG, M.V. 1980. "Factors determining the life of industrial heterogeneous catalysts". En: Studies in Surface Science and Catalysis. 6. Catalyst Deactivation. Proceed. Of the Int. Symp., Antwerp, Oct. 13-15. 577-599.

DUFFIELD, E. 1986. "Weak nitric acid/rundown filter". Sales Development Report. Hucoa-Erlos, S.A. 22 págs.

"ECN NITRIC ACID SUPPLEMENT". 1970. ECN Process Survey. 30 enero. 50 págs.

"EN MARCHA LA FABRICA DE FERTILIZANTES DE SAGUNTO". 1989. EMPRESA NACIONAL DE FERTILIZANTES, S.A. (ENFERSA). En: Química e Industria, 35, 5, 514-517.

FERNANDEZ, L; MARZO, L.M. y ZARRAGA, M. 1978. "Reducción de óxidos de nitrógeno en lecho catalítico en plantas de ácido nítrico". En: Ingeniería Química, Nov. , 21-24.

FIERRO, J.L.G. (Ed). 1989. "Spectroscopy Characterization of Heterogeneous Catalysts". Vols I y II. Elsevier. Amsterdam.

FIERRO, J.L.G.; PALACIOS, J.M. y TOMAS, F. 1988. "An analytical SEM and XPS study of platinum-rhodium gauzes used in high pressure ammonia burners" En: Surf. Interface Anal., 13, 1, 25-32.



## Bibliografía

- FIERRO, J.L.G.; PALACIOS, J.M. y TOMAS, F. 1989. "Morphological and chemical changes in palladium alloy gauzes used for platinum recovery in high-pressure ammonia oxidation plants". En: Surf. Interface Anal., 14, 529-536.
- FIERRO, J.L.G.; PALACIOS, J.M. y TOMAS, F. 1990. "Redistribution of platinum metals within an ammonia oxidation plant. Catalyst and catchment systems investigated". Platinum Metals Rev., 34, 2, 62-70.
- FISHER, A.J. y LANG, M.A. 1988. "Engelhard's Role in advancing nitric acid catalyst technology" Engelhard. British Sulphur's 14<sup>th</sup> International Conference. 21 págs.
- FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M.; WONG, S. y SCHMIDT, L.D. 1977. "Surface morphology of platinum catalysts". En: J. Catal., 49, 51-82.
- FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. y SCHMIDT, L.D. 1979. "Morphology and etching processes on macroscopic metal catalysts". En: Progress in Surface Science, 9, 83-111.
- FOGEL, M.Y.; NADYKTO, B.T.; RYBALKO, V.F. y cols. 1964. En: Kinet. Catal.; (engl-transl.), 5, 496-504.
- FONER, S.N. y HUDSON, R.L. 1984. "Vibrationally excited



## Bibliografía

nitrogen molecules formed in the catalytic decomposition of ammonia on platinum". En: J. Chem. Phys., 80, 518-523

FREITAG, W. y MAURER, R. 1983. "Developments in nitric acid plants". En: Proc. Fert. Soc., N<sup>o</sup> 217. 14 págs.

FRYBURG, G.C. y PETRUS, H.M. 1961. "Kinetics of the oxidation of platinum". En: J. Electrochem. Soc., 108, 6, 496-503.

GARTON, G. y TURKEVITCH, J. 1954. "Alteration de structure de la surface d'un catalyseur et activité catalytique d'un catalyseur de platine". En: J. Chim. Phys., 51, 516-520.

"GAUZES FOR AMMONIA OXIDATION PLANTS". 1986. JOHNSON MATTHEY. Informe Técnico. 28 págs.

GILLESPIE, G.R., y KENSON, R.E. 1971. "Catalyst system for oxidation of ammonia to nitric acid". En: CHEMTECH, Oct., 627-632.

GLAND, J.L.; LARSON, J.G. y KORCHAK, V.N. 1978. "Ammonia oxidation on a stepped single platinum crystal". Fourth Joint US-USSR Symposium on Catalysis. Snowmass Village, Colorado. June 22-25. 40 págs.

GOLDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECLIN, P.; JOY, D.C.; FIORI,



## Bibliografía

C., y LIFCHIN, E. 1981. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis". Plenum Press. Nueva York.

GOLODETS, G.I., y ROSS, J.R.H. 1983. "Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen". En: Studies in Surface Science and Catalysis. N<sup>o</sup> 15. Elsevier Amsterdam. Cap. 11.

GUERLET, J.P. y LAMBERT, C. 1985. "Screens for recovering platinum, particularly in nitric acid production plants". FR Demande FR, 2, 559,787 (Cl.C22B11/02). 9 págs.

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. 1990. Ed. R.C. Weast y D.R. Lide. 70<sup>a</sup> ed., CRC Press Inc., Florida.

HANDFORTH, S.L., y TILLEY, J.N. 1934. "Catalysts for oxidation of ammonia to oxides of nitrogen". En: Ind. Eng. Chem., Dic. 1287-1292.

HANDLEY, J.R. 1987. "Nitric oxide manufacture". Eur. Pat. Appl., 86304730.4. 15 págs.

HARBORD, N.H. 1974. "Ammonia oxidation catalysts. Deposits on some Rh-Pt gauzes". En: Platinum Metals Rev., 18, 3, 97-102.

HARRISON, R.H., y KOBE, K.A. 1953. "Thermodynamics of ammonia synthesis and oxidation". En: Chem. Eng. Prog., 49, 7, 349-353.



HATFIELD, R.W.; BESHTY, B.S.; LEE, H.C.; HECK, R.M., y HSIUNG, T.H. 1983. "Method for recovering platinum in a nitric acid plant". Eur. Pat. Appl., 82304173.6. 56 págs.

HEINRICH, K.F.J. 1981. "Electron Beam X-Ray Microanalysis". Van Nostrandt. Londres.

HEYWOOD, A.E. 1973. "Platinum recovery in ammonia oxidation plants. Experience of the gold-palladium catchment gauze system". En: Platinum Metals Rev., 17, 4, 118-129.

HEYWOOD, A.E. 1982. "The recovery of platinum from ammonia oxidation catalyts. The current state of the catchment gauze process". En: Platinum Metals Rev., 26, 1, 28-32.

HEYWOOD, A.E., y SHEPHERD, I.D. 1986. "Catchment packs". Eur. Pat. Appl. 85309000.9. 13 págs.

HILAIRE, L.; DIAZ-GUERRERO, G.; LEGARE, P., y MAIRE, G. 1984. "A photoemission study of the oxidation of platinum in Pt-based alloys: Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Ir". En: Surf. Sci., 146, 569-582.

HOLT, D.B.; MUIR, M.D.; GRANT, P.R., y BOSWANA, I.M. 1974. "Quantitative Scanning Electron Microscopy". Cap. 6. Academic Press. Londres.



## Bibliografía

HOLZMANN, H. 1969. "Platinum recovery in ammonia oxidation plants. A new process using gold-palladium catchment gauzes". En: Platinum Metals Rev., 13, 1, 2-8.

HOLZMANN, H. 1970. En: Nitrogen, 66. July-August, 41.

HONTI, G.D. 1976. "The Nitrogen Industry". I. Akadémiai Kiadó. Budapest.

HONTI, G.D. 1985. "Various processes for the production of commercial grade nitric acid". En: Nitric Acid and Fertilizer Nitrates. Ed. C. Keleti. Marcel Dekker Inc., Nueva York. 61-98.

HUGHES, D. 1975. "Alternative mechanism for catalytic oxidation of ammonia. The catalytic oxidation of ammonia". En: CHEMSA, 1, 3, 49-51.

"HYLITE AMMONIA OXIDATION GAUZE". 1988. ENGELHARD CORPORATION. Informe técnico. 6 págs.

JEHN, H. 1981. En: J. Less. Common Metals, 78, 33.

KERKHOF, J.P.J.M. y MOULIN, I.A. 1979. "Quantitative Analysis of XPS intensities for supported catalysts". En: J. Phys. Chem., 83, 1612-1619.



## Bibliografía

- KRIER, C.A., y JAFFEE, R.I. 1963. "Oxidation of the platinum - group metals". En: J. Less. Common Metals, 5, 411-431.
- KUCHAEV, V.L., y NIKITUSHINA, L.M. 1981. "Mass-spectrometric study of ammonia oxidation on platinum". En: Stud. Surf. Sci. Catal., 7, Pt.A., New Horizon. Catal., 698-707.
- KUHMANN, C.F. 1838. "Note sur plusieurs réactions nouvelles déterminées par l'éponge de platine, et considérations sur les services que cette substance est appelée à rendre à la science". En: Comptes Rendus, 7, 1107-1110.
- LANGLEY, R.C. 1971. "Platinum recovery from gases of ammonia oxidation". Ger. Offen. Pat. N° 2,110,395. 20 págs.
- LANGMUIR. 1922. En: Trans. Faraday Soc., 17, 607-621.
- LEE, H.C., y FARRAUTO, R.J. 1989. "Catalyst deactivation due to transient behavior in nitric acid production". En: Ind. Eng. Chem. Res., 28, 1-5.
- LEGARE, P.; HILAIRE, L.; MAIRE, G.; KRILL, G., y AMAMOU, A. 1981. "Interaction of oxygen and hydrogen with palladium". En: Surface Sci., 107, 533-546.
- LEROLLE, J.M. 1969. "Nitric acid manufacture. A comparison



## Bibliografía

between high and medium pressure processes". En: Proc. Fert. Soc., 106, 3-42. 42 pp.

**MANDELIK, B.G., y TURNER, W. 1977.** "How to operate nitric acid plants". En: Hydroc. Processing. July, 175-177.

**"MANUAL DE INGENIERIA AMBIENTAL". 1980.** Escuela de Organización Industrial. Ministerio de Industria y Energía. Tomo II. Cap. 7. 71-102.

**"MANUAL DE OPERACION PARA LA UNIDAD DE PRODUCCION DE ACIDO NITRICO". 1969.** ABONOS COMPLEJOS DEL SURESTE, (ASUR). Anexo 210.

**"MANUAL DE OPERACION PARA LA UNIDAD DE PRODUCCION DE ACIDO NITRICO". 1975.** ABONOS COMPLEJOS DEL SURESTE, (ASUR). Anexo 211.

**MARTINEZ CASTELLA, A.M., y BLANCO ALVAREZ, J. 1976.** "Sistema catalítico para la eliminación de óxidos de nitrógeno en fábricas de ácido nítrico". En: Ingeniería Química. Oct., 21-27.

**MARZO RODRIGO, L.M. 1972.** "Improvements in or relating to the production of nitric acid". Pat. N<sup>o</sup> 1278828. 5 págs.



## Bibliografía

- MARZO RODRIGO, L.M., y FERNANDEZ, L. 1982. "Eliminación de óxidos de nitrógeno en una planta de ácido nítrico". En: Ingeniería Química. Junio. 65-67.
- MARZO RODRIGO, L.M., y MARZO RODRIGO, J.M. 1973. "Acido nítrico. I. Principios Fundamentales". En: Ingeniería Química. Dic., 33-38.
- MARZO RODRIGO, L.M., y MARZO RODRIGO, J. 1974. "Acido nítrico. II. Tecnología". En: Ingeniería Química. Enero. 105-112.
- MARZO RODRIGO, L.M., y MARZO RODRIGO, J. 1974. "Acido nítrico. III. Proceso Espindesa". En: Ingeniería Química. Febrero. 62-63.
- McCABE, R.W.; PIGNET, T. y SCHMIDT, L.D. 1974. "Catalytic etching of platinum in ammonia oxidation". En: J. Catal., 32, 114-126.
- McCABE, A.R., y SMITH, G.D.W. 1982. "F.I.M. desorption probe study of the oxidation of a Pt-Rh alloy". Proc. 29<sup>th</sup> IFES, Sweden. 201-207.
- McCABE, A.R., y SMITH, G.D.W. 1983. "The oxidation of rhodium-platinum. A study by field ion microscopy and imaging atom probe techniques". En: Platinum Metals Rev., 27, 1, 19-25.



## Bibliografía

McCABE, A.R., y SMITH, G.D.W. 1984. "Surface structure and composition changes on platinum-rhodium alloy catalysts". J. de Physique. Colloque C9, supplément au n°12, tome 45, déc., page C9-483.

McCABE, A.R.; SMITH, G.D.W., y PRATT, A.S. 1986. "The mechanism of reconstruction of rhodium-platinum catalyst gauzes. An explanation of the new surface morphology". En: Platinum Metals Rev., 30, 2, 54-62.

McCABE, A.R. y SMITH, G.D.W. 1987. "Surface chemical changes of platinum-rhodium alloy catalysts during pretreatment and operation in ammonia oxidation". En: Proc. 11<sup>th</sup> Int. Precious Metals Inst. Conf. IPMI Press. Brussels. 607-619.

McCABE, A.R., y SMITH, G.D.W. 1988. "The chemical characterization of rhodium-platinum surfaces". En: Platinum Metals Rev., 32, 1, 11-18.

"METALLOGRAPHIC PRACTICE GENERALLY APPLICABLE TO ALL METALS". 1973. Metals Handbook. vol. 8: Metallography, Structures and Phase Diagrams. 8<sup>a</sup> ed. American Society for Metals. Metals Park, Ohio.

"METALLOGRAPHY PRINCIPLES AND PROCEDURES". 1977. LECO CORPORATION.



## Bibliografía

MILNER, I. 1789. "On the production of nitrous acid and nitrous air". en: Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 79, 606-613.

MOLINARI, E.; CRAMAROSSA, F.; PULLO, A., y TRIOLO, L. 1965. "The influence of gaseous oxygen atoms on the catalytic oxidation of ammonia on Pt-Rh". En: J. Catal., 4, 3, 341-353.

"NITRIC ACID FROM AMMONIA". 1988. UHDE GmbH. Informe Técnico. 15 págs.

NOWAK, E.J. 1966. "Catalytic oxidation of ammonia on platinum". En: Chem. Eng. Sci., 21, 19-27.

NOWAK, E.J. 1969. "Prediction of platinum losses during ammonia oxidation". En: Chem.Eng.Sci., 24, 2, 421-423.

NUTT, C.W., y KAPUR, S. 1968. "Mechanism of oxidation of ammonia on platinum". En: Nature. 220, Nov. 16, 697-698.

NUTT, C.W., y KAPUR, S. 1969. "Oxidation of ammonia on platinum". En: Nature. 224, 169.

OELE, I.A.P. 1958. "Technological aspects of the catalytic combustion of ammonia with platinum gauze elements". En: Chem. Eng. Sci., 8, 146-157.



## Bibliografía

OSTERMAIER, J.J.; KATSER, J.R., y MANOGUE, W.H. 1974. En: J. Catal., 33, 457.

OSTWALD, W. 1903. "Herstellung von Salpetersäure". En: Chemiker-Zeitung, 27, 457.

OSTWALD, W. 1907. "Process of manufacturing nitric acid". Pat. 858,904. July, 2. 3 págs.

PARSONS, C.L. 1919. "Commercial oxidation of ammonia to nitric acid". En: Ind. Eng. Chem., 11, 6, 541-552.

PHILPOTT, J.E. 1971. "Surface phenomena on rhodium-platinum gauzes. Catalyst activity during ammonia oxidation". En: Platinum Metals Rev., 15, 2, 52-57.

PICKWELL, P. 1981. "Nitric acid plant optimisation". En: Chemistry and Industry. Feb., 114-118.

PIELASZEK, J. 1984. "The catalytic etching of platinum and rhodium-platinum gauzes. Crystallographic changes during ammonia oxidation". En: Platinum Metals Rev., 28, 3, 109-114.

PIGNET, T., y SCHMIDT, L.D. 1975. "Kinetics of ammonia oxidation on platinum, rhodium and palladium". En: J. Catal., 40, 2, 212-215.



## Bibliografía

PLASIL, J., y JAROS, S. 1963. "Catalyst for the oxidation of ammonia in the manufacture of nitric acid". Pat. checa, 107, 755.

PSZONICKA, M., y DYMKOWSKI, T. 1978. "Platinum catalyst deactivation during ammonia oxidation. Part I. Surface, structure and composition changes of platinum-rhodium 10 gauzes". En: Pol. J. Chem., 52, 1, 121-129.

PSZONICKA, M. 1979. "Rhodium oxide formation on the surface of Pt-Rh gauzes used in the catalytic oxidation of ammonia". En: J. Catal., 56, 3, 472-474.

PSZONICKA, M. 1980. "Platinum catalyst deactivation during ammonia oxidation. Part II. Surface, structure and composition changes of Pt-Rh (5%) gauzes". En: Pol. J. Chem., 54, 11-12, 2283-2288.

PSZONICKA, M. 1981. "Platinum catalyst deactivation during ammonia oxidation. Part III. Cumulation of impurities on catalyst gauzes". En: Pol. J. Chem., 55, 2, 429-435.

PSZONICKA, M. 1982. "Catalytic erosion of Pt-Rh alloys in ammonia oxidation". En: Mater. Sci. Monogr., 10. React. Solids, v2, 984-988.

RASE, H.F. 1977. "Chemical Reactor Design for Process Plants".



## Bibliografía

Vol I: Principles and Techniques. John Wiley and Sons. New York.

RASE, H.F. 1977. "Chemical Reactor Design for Process Plants".

Vol II: Case Studies and Design Data. John Wiley and Sons. New York.

"RECOVERING PLATINUM IN NITRIC ACID PLANTS. AN ESSENTIAL OPERATION STEP". 1983. En: Nitrogen, 144, July-August. 25-29.

RETMANIAK ,T.; MAREK,M.; POLAK, P., y cols. 1983. "A catalyst of precious metlas for oxidation of ammonia to nitric oxide". UK Patent. 2037606B. 3 págs.

RODRIGUEZ, A., y MUNUERA, G. 1986. "Fundamentos y aplicaciones analíticas de la espectroscopía de fotoelectrones. (XPS/ESCA)". Servicio de Publicaciones de la Universidad de Sevilla. Serie: Ciencias. N<sup>o</sup> 26.

ROSENSTIEL, A.P.V.; BRUIS, W.H.J.; VAN OS, G.H.; y cols. 1989. "ESCA, SIMS, SEM and XRD investigations of Pt-10% Rh catalyst-gauzes". En: Fresenius Z. Anal. Chem., 333, 535-539.

ROUDIER, HOUSIER y TRACEZ. 1971. "Estudio del rendimiento en la fabricación del ácido nítrico". En: Ingeniería Química. Agosto. 33-42.



## Bibliografía

RUBEL, M., PSZONICKA, M. y PALCZEWSKA, W. 1985. "The effects of oxygen interaction with Pt-Rh catalytic alloys". En: J. Mat. Sci., 20, 3639-3648.

RUBEL, M., y PSZONICKA, M. 1986. "Oxygen interaction with Pt-Pd-Rh catalytic alloys". En: J. Mat. Sci., 21, 241-245.

SALVADOR MARTINEZ, L., y SANCHEZ PEÑA, E.J. 1979. "Influencia de la expansión volumétrica en la oxidación de amoniaco sobre catalizador de Pt-Rh". En: Ingeniería Química. Junio. 131-135.

SALVADOR MARTINEZ, L., y SANCHEZ PEÑA, E.J. 1980. "Modelo para la desactivación de catalizadores de Pt-Rh en la oxidación de amoniaco". En: Ingeniería Química. Marzo, 12, 132, 113-117.

SANCHEZ PEÑA, E.J., y SALVADOR MARTINEZ, L. 1984. "Influencia de la temperatura y la presión en la oxidación de amoniaco". En: Ingeniería Química. Enero. 73-76.

SCHAFFER, H. Y TEBBEN, A. 1960. En: Z. Anorg. Allg. Chem. 304, 317.

SCHMAHL, N.G., y MINZL, E. 1964. "The thermal decomposition of rhodium (III) oxide and the influence of alloy formation with platinum and palladium". En: J. Phys. Chem., 41, (1/2), 78-96.



## Bibliografía

SCHMIDT, L.D., y LUSS, D. 1971. "Physical and chemical characterization of Pt-Rh gauze catalysts". En: J. Catal., 22, 269-279.

SCOTT, W.W. 1924. "Catalyzers for the oxidation of ammonia". En: Ind. Eng. Chem., 16, 1, 74-82.

SCHROEDER, J.; JARMAKOWICZ, J., y ZABRZESKI, J. 1983. "The modifying effect of added metals on the surface of platinum catalyst used for ammonia oxidation". En: J. Catal., 82, 66-76.

SELWYN, G.S.; FUJIMOTO, G.T., y LIN, M.C. 1982. "Catalytic removal of NH and NH<sub>2</sub> free radicals by polycrystalline Pt and Fe surfaces". En: J. Phys. Chem., 86, 760-765.

SELWYN, G.S., y LIN, M.C. 1983. "Catalytic oxidation of ammonia on a polycrystalline platinum surface studied by laser-induced fluorescence". En: Springer Ser., Chem. Phys. /Surf. Stud. Lasers, 33, 115-120.

SELWYN, G.S., y LIN, M.C. 1985. "Free radical formation in the catalytic oxidation of ammonia over a polycrystalline platinum surface at high temperatures". En: Langmuir, 1, 2, 212-219.

SHIMIZU, T.; IMAI, O.; SAKAKIBARA, Y., y OHRUI, T. 1982. "Models for the catalytic oxidation of ammonia over a platinum



## Bibliografía

gauze pad". En: *Int. Chem. Eng.*, 22, 2, 329-337.

"SISTEMA DE TELAS DE RECUPERACION PARA OPTIMIZAR EL PLATINO EN PLANTAS DE ACIDO NITRICO". 1988. ENGELHARD CORPORATION. Informe técnico. 7 págs.

SORGENTI, H.A., y SACHSEL, G.F. 1960. "Nitric Acid Manufacture. Theory and Practice" En: *Ind. Eng. Chem.*, 52, 2, 101-104.

SORGENTI, H.A., y SACHSEL, G.F. 1964. "Chemistry and Manufacture of Nitric Acid". En: *Fertilizer Nitrogen. Its Chemistry and Technology*. ACS Monograph N<sup>o</sup> 161. Ed. V. Sauchelli. Reinhold Publishing Co., Nueva York. 99-127.

SPERNER, F., y HOHMANN, W. 1976. "Rhodium-platinum gauzes for ammonia oxidation. A study by scanning electron microscopy". En: *Platinum Metals Rev.*, 20, 1, 12-20.

STACEY, M.H. 1980. "Catalysis". London. 3, 98-122.

STEPHENSON, D.J. 1983. "Absorber and method for recovering precious metals from catalysts used in nitric acid production" Pat. 11 21 PI 8202487.

"THE DEGUSSA-GETTER-PROCESS. A PROCEDURE TO RECOVER PLATINUM IN THE NITRIC ACID INDUSTRY". 1986. DEGUSSA. Informe técnico.



4 págs.

TIKHONENKO, A.D.; ARUSTAMYAN, E.S., y OLEVSKII, V.M. 1980. "Reducing platinum losses in the production of weak nitric acid". En: The Soviet Chemical Industry. 12, 10, 1265-1269.

TRISTAN FLORES, M. 1984. "Experiencias en una planta de nítrico de media presión. Optimización del número de telas en el reactor". En: Ingeniería Química. Oct., 187-193.

TURNER, N.H., y COLTON, R.J. 1982. "Surface Analysis: X-Ray Photoelectron, Auger Electron Spectroscopy and Secondary Ion Mass Spectrometry". En: Anal. Chem. Revs. 54, 293R-321R.

VAYENAS, G.C., y MICHAELS, J.N. 1982. "On the stability limit of surface platinum oxide and its role in oscillation phenomena of platinum catalyzed oxidations". En: Surface Sci., 120, L405-L408.

VYATKIN, Y.L.; SAVENKOK, A.S.; ATROSHCHENKO, V.I., y cols. 1979. "Modeling and optimization of ammonia oxidation on a platinoid catalyst". En: The Soviet Chemical Industry. 11, 10, 691-693.

WAGNER, C.D.; DAVIS, L.E.; ZELLER, M.V, y cols. 1981. En: Surf. Interface Anal., 2, 211.



## Bibliografía

ZABRZESKI, J., y ZMYSLONY, R. 1987. "Experimental description of the rate of platinum and rhodium losses in the process of ammonia oxidation". En: Appl. Catal., 35, 1, 13-22.

ZAKRZEWSKA, A.; RUBEL, M., y SKALSKI, A. 1985. "The change in the surface topography of Pd-Au getter gauzes used in the ammonia oxidation process". En: Mat. Sci. Eng., 75, L5-L8.

ZAWADZKI, J. 1950. "The mechanism of ammonia oxidation and certain analogous reactions". En: Discussions Faraday Soc., 8, 140-152.



## **CAPITULO 8.- ANEXO**



## CAPITULO OCHO. ANEXO.

Tabla 1										
Análisis de impurezas en el catalizador usado y en el polvo. (op. 27/1). Planta de Cartagena.										
	Zn	Pb	Cu	Cd	Co	Ni	Al	Ca	Mg	Fe
Pt-Rh 2-0	193	<10	43	<0.1	<0.1	94	<1	447	281	481
Pt-Rh 2-E	108	<10	23	<0.1	<0.1	47	<1	279	209	160
Polvo telas	200	70	32	<0.1	37	<u>0.45</u>	200	<u>0.2</u>	<u>0.2</u>	<u>0.38</u>

Concentraciones en ppm; subrayadas, en tanto por ciento.

Muestras tomadas del paquete completo.



Tabla 2

Análisis de impurezas en el catalizador usado y en el polvo.  
(op. 28/1). Planta de Cartagena.

		Zn	Pb	Cu	Cd	Co	Ni	Al	Ca	Mg	Fe
Pt-Rh	S	114	341	50	<0.1	<1	55	<1	1592	69	296
2-N	L	59	<10	45	<0.1	<1	28	<1	295	65	197
Pt-Rh	S	153	111	103	<0.1	<1	306	<1	1389	96	389
2-0	L	84	<10	54	<0.1	<1	24	<1	372	71	201
Pt-Rh	S	110	88	55	<0.1	<1	66	<1	386	177	243
2-S	L	90	<10	23	<0.1	<1	45	<1	230	81	204
Pt-Rh	S	150	74	28	<0.1	<1	824	<1	397	94	412
2-E	L	75	<10	20	<0.1	<1	57	<1	329	41	227
Polvo	telas	163	167	37	<0.1	196	<u>0.86</u>	<1	<u>0.27</u>	<u>0.69</u>	<u>0.2</u>

S = muestra sucia

L = muestra lavada con agua destilada durante 2 horas en  
baño ultrasónico a temperatura ambiente.

Concentraciones en ppm; subrayadas, en tanto por ciento.

Muestras tomadas del paquete completo.



Tabla 3.

Análisis de impurezas en el catalizador usado.  
(op. 39/1). Planta de Cartagena.

	<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Cr</i>
<i>Pt-Rh 3-N</i>	1	90	240	260	<u>0.45</u>	1039	584
	3	56	222	250	555	222	111
	30	49	172	172	319	147	98
<i>Pt-Rh 2-N</i>	1	132	132	264	<u>0.14</u>	264	176
	2	336	105	420	<u>0.23</u>	504	336
	30	179	90	179	538	161	143

*Concentraciones en ppm; subrayadas en tanto por ciento.*

*Pb: <10 ppm; Co: <1 ppm; Fe: <1 ppm.*

*Muestras tomadas del paquete completo.*



Tabla 4.

Análisis de impurezas en el catalizador usado y en el polvo.  
(op. 26/2). Planta de Cartagena.

	Zn	Pb	Cu	Co	Ni	Al	Ca	Mg	Fe
Pt-Rh 2-S	147	<10	41	<1	37	<1	410	204	339
polvo telas	230	<10	51	30	600	400	<u>0.36</u>	<u>0.22</u>	<u>1.5</u>

Concentraciones en ppm; subrayadas en tanto por ciento.

Muestra tomada del paquete completo.

Cd: <0.1 ppm.



Tabla 5.

Análisis de impurezas en el catalizador usado y en el polvo.  
(op. 27/2). Planta de Cartagena.

	Zn	Cu	Ni	Al	Ca	Mg	Fe	Cr
tela 2	<0.1	39	<0.1	<1	51	29	454	<1
tela 6	<0.1	49	<0.1	<1	77	35	552	<1
tela 10	<0.1	89	26	<1	86	33	415	<1
tela 14	<0.1	52	<0.1	<1	37	24	252	<1
tela 18	<0.1	74	12	<1	74	25	213	<1
tela 22	<0.1	74	22	<1	29	18	193	<1
tela 26	<0.1	81	26	<1	26	16	249	<1
tela 30	<0.1	67	43	<1	23	29	216	<1
Polvo	339	22	1252	<1	<u>0.2</u>	1905	<u>0.23</u>	73

Concentraciones en ppm; subrayadas, en tanto por ciento.

Pb: <10 ppm; Cd: <0.1 ppm; Co: <1 ppm.



Tabla 6.

Análisis de impurezas en el catalizador usado (op. 31/2)  
Planta de Cartagena.

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>
1	<0.1	113	452	<u>0.32</u>
10	<0.1	124	1074	<u>0.25</u>
15	<0.1	289	496	<u>0.27</u>
20	<0.1	134	356	<u>0.20</u>
25	<0.1	148	338	<u>0.16</u>
30	<0.1	89	426	<u>0.20</u>

Concentraciones en ppm; subrayadas, en tanto por ciento.

Pb: <10 ppm; Co: <1 ppm; Ni: <0.1 ppm; Mn: <1 ppm.



Tabla 7

Análisis de impurezas en el catalizador usado.  
(op. 33/2). Planta de Cartagena.

	Tela	Zn	Pb	Cu	Ni	Ca	Mg	Fe	Cr
Pt-Rh 1-N	2	80	<10	33	154	<u>0.35</u>	301	<u>0.16</u>	167
	8	66	<10	32	109	<u>0.24</u>	190	<u>0.12</u>	98
	16	105	<10	37	110	<u>0.26</u>	179	942	105
	26	50	<10	33	77	<u>0.23</u>	173	<u>0.15</u>	84
	30	63	<10	23	101	1819	105	<u>0.14</u>	54
Pt-Rh 3-N	2	202	<10	43	171	<u>0.42</u>	253	<u>0.30</u>	175
	15	272	<10	43	177	<u>0.31</u>	285	<u>0.30</u>	167
	20	159	<10	27	111	<u>0.22</u>	202	<u>0.32</u>	97
	30	362	<10	36	242	<u>0.43</u>	302	<u>0.19</u>	205
Pt-Rh (*)	1-N	19	24	26	42	562	55	317	16
Pt-Rh (*)	3-N	46	22	29	49	<u>0.13</u>	83	435	15

Concentraciones en ppm; subrayadas en tanto por ciento.

(\*) Muestra del paquete completo.



Tabla 8

Análisis de impurezas en el catalizador usado. (op. 35/2)

Planta de Cartagena.

	<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
<i>Pt-Rh 1-N</i>	5	180	<1	150	<1	<0.1	450	<1	<1
	10	160	<1	141	<1	<0.1	235	<1	<1
	15	206	<1	103	<1	<0.1	344	<1	<u>0.21</u>
	25	275	<1	78	<1	<0.1	235	<1	<u>0.18</u>
	30	270	<1	161	<1	<0.1	538	<1	<u>0.28</u>

Concentraciones en ppm; subrayadas en tanto por ciento.



**Tabla 9**  
**Análisis de impurezas en las telas recuperadoras usadas**  
**(op. 39/1). Planta de Cartagena.**

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Ca</i>
1	70	<10	<1	<0.1	166
2	116	<10	<1	<0.1	<0.1
3	74	<10	<1	346	<0.1
4	96	<10	<1	385	817
5	37	<10	<1	93	<0.1
6	86	<10	<1	171	629
7	68	<10	<1	735	<u>0.34</u>

*Concentraciones en ppm; subrayadas, en tanto por ciento.*

*Muestras tomadas en el punto 3-S.*

*Co : <1 ppm.*



Tabla 9 (cont.)

Análisis de impurezas en las telas recuperadoras usadas  
(op. 39/1). Planta de Cartagena.

<i>Tela</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Cd</i>
1	137	<1	<1	<1	<0.1
2	320	<1	<1	<1	<0.1
3	132	<1	<1	<1	<0.1
4	481	<1	721	<1	<0.1
5	59	<1	<1	<1	<0.1
6	286	<1	<1	<1	<0.1
7	882	<1	<1	<1	<0.1

*Concentraciones en ppm.*

*Muestras tomadas en el punto 3-S.*



**Tabla 10.**  
**Análisis de impurezas en las telas recuperadoras usadas**  
**(op. 41/1). Planta de Cartagena.**

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Ca</i>
2	24	534	26	143	477
3	23	507	25	146	107
4	24	515	25	181	127
5	12	393	22	226	92
6	53	399	30	950	266
7	21	323	20	566	192

*Concentraciones en ppm.*



Tabla 10 (cont.)

Análisis de impurezas en las telas recuperadoras usadas  
(op. 41/1). Planta de Cartagena.

<i>Tela</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>
2	29	24	324	1812	<1
3	26	23	176	1073	<1
4	25	23	117	1084	<1
5	23	16	125	920	<1
6	20	24	171	1140	<1
7	18	16	141	909	<1

*Concentraciones en ppm.*



Tabla 10 (cont.)

Análisis de impurezas en las telas recuperadoras usadas  
(op. 41/1). Planta de Cartagena.

<i>Tela</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Ti</i>	<i>Be</i>	<i>Ag</i>
2	<1	48	<1	<0.1	18
3	<1	41	<1	<0.1	18
4	<1	37	<1	<0.1	17
5	<1	33	<1	<0.1	14
6	<1	33	<1	<0.1	12
7	<1	28	<1	<0.1	12

*Concentraciones en ppm.*



**Tabla 11**  
**Análisis de impurezas en las telas recuperadoras usadas**  
**(op. 35/2). Planta de Cartagena.**

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
1	9	51	9	9	1540
2	29	<1	<1	<1	103

<i>Tela</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>
1	26	92	599	19
2	141	100	<1	26

*Concentraciones en ppm.*



Tabla 12.

Análisis de impurezas en el paquete catalítico y en las telas recuperadoras usadas.

(op. 42/2). Planta de Cartagena.

<i>Tela</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
1	473	<0.1	<1	<1	29
2	1385	<0.1	<1	<1	14
3	1605	<0.1	<1	<1	28
5	519	<0.1	<1	<1	16
6	733	<0.1	<1	<1	34
7	683	<0.1	<1	<1	32
Pt-Rh <sup>(*)</sup>	420	<0.1	<1	<1	35

concentraciones en ppm.

(\*) todo el paquete.



Tabla 12. (cont.)

Análisis de impurezas en el paquete catalítico y en las  
telas recuperadoras usadas.

(op. 42/2). Planta de Cartagena.

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
1	33	218	259	76
2	129	<10	97	46
3	29	<10	184	101
5	93	219	246	74
6	44	342	396	108
7	24	131	108	15
<i>Pt-Rh</i> <sup>(*)</sup>	38	<10	233	94

(\*) *todo el paquete.*

*concentraciones en ppm.*



## Identificación de las muestras analizadas en la tabla 13.

- A* Polvo recogido de las telas recuperadoras, 36/2.
- B* Polvo de las bridas del filtro de platino, UAN I.  
(08/87-08/88)
- C* Polvo de la carcasa del filtro de platino, UAN I.  
(08/87-08/88)
- D* Lana de vidrio del filtro, UAN I. (08/87-08/88)  
Muestra n<sup>o</sup>2 en la **figura 5.41.**
- E* Lana de vidrio del filtro, UAN I. (08/87-08/88)  
Muestra n<sup>o</sup>6 en la **figura 5.41.**
- F* Lana de vidrio del filtro, UAN I. (08/87-08/88)  
Muestra n<sup>o</sup>8 en la **figura 5.41.**
- G* Lana de vidrio del filtro, UAN I. (08/87-08/88)  
Muestra n<sup>o</sup>10 en la **figura 5.41.**
- H* Polvo recogido en la carcasa del primer  
intercambiador, E-103. UAN II. (10/86-10/88)
- I* Polvo recogido en los tubos del segundo  
intercambiador, E-104. UAN II. (10/86-10/88)
- J* Polvo recogido en los tubos del cuarto  
intercambiador, E-106. UAN II. (10/86-10/88)
- K* Polvo recogido en los separadores de ácido. UAN I.  
(Muestra 11 de la **tabla 5.19.**).
- L* Polvo recogido en los separadores de ácido. UAN II.  
(10/86-10/88)



ANEXO

- M* Polvo del fondo de las torres de absorción y blanqueo, UAN II. (10/86-10/88)
- N* Polvo de las torres y del tanque de purgas, UAN I. (08/87-08/88)
- O, P, Q* Polvo de los tanques de almacenamiento de ácido. (08/87-08/88)
- R* Polvo del fondo de las torres, carcasa del filtro de platino y carcasa del E-106. (Dos Unidades). (08/87-08/88)
- S* Polvo del tanque de purgas de ácido nítrico. UAN II. (10/86-10/88)
- T* Lodos del tanque de nitrato amónico. (Muestra 15 de la **tabla 5.19.**). (1978-1988)
- U* Lodos del canalillo de drenaje, UAN II. (Muestra 16 de la **tabla 5.19.**). (10/86-10/88)



Tabla 13

## Análisis de impurezas en los diversos equipos de la planta.

Muestra	Zn	Pb	Cu	Cd	Co	Ni	Al	Ca
A	89	223	200	<0.1	<1	809	<1	1930
B	498	124	<u>0.67</u>	<0.1	1493	5.50	<u>0.60</u>	1368
C	236	137	<u>0.24</u>	<0.1	<u>2.8</u>	<u>10.21</u>	1571	1571
D	112	100	<u>0.56</u>	<0.1		<u>0.32</u>	<u>29</u>	<0.1
E	287	155	<u>0.77</u>	<0.1		<u>0.74</u>	<u>59</u>	<0.1
F	359	<1	<u>1.70</u>	<0.1	1533	<u>1.40</u>	<u>7.20</u>	<0.1
G	1082	<1	<u>1.20</u>	<0.1	1953	<u>1.60</u>	<u>9</u>	<0.1
H	257	275	<u>0.57</u>	<0.1	321	<u>3.94</u>	916	687
I	132	415	<u>0.44</u>	<0.1	339	<u>3.14</u>	<1	533
J	781	195	1651	<0.1	33	<u>0.62</u>	298	685
K	<u>0.76</u>	<u>0.42</u>	1020	<0.1	36	<u>0.21</u>	<u>1.00</u>	<u>1.40</u>
L	123	58	<u>0.20</u>	<0.1	454	<u>7.50</u>	374	424
M	96	58	<u>0.18</u>	<0.1	386	<u>7.50</u>	540	212
N	48	106	<u>0.13</u>	<0.1	980	<u>8.20</u>	993	93
O	67	128	<u>0.16</u>	<0.1	972	<u>9.70</u>	<1	1151
P	80	20	<u>0.17</u>	<0.1	319	<u>7.60</u>	<1	179
Q	78	38	<u>0.17</u>	<0.1	305	<u>7.60</u>	<1	267
R	215	78	927	<0.1	1171	<u>6.20</u>	1146	586
S	120	21	<u>0.15</u>	<0.1	297	<u>7.20</u>	957	186
T	112	19	858	<0.1	129	<u>3.30</u>	97	<0.1
U	937	206	<u>0.15</u>	<0.1	450	<u>7.50</u>	588	206



Tabla 13. (Cont.)

## Análisis de impurezas en los diversos equipos de la planta.

Muestra	Mg	Fe	Cr	Mn
A	<u>0.52</u>	<u>23.70</u>	<u>260</u>	1299
B	<u>1.82</u>	<u>10.00</u>	<u>2.16</u>	1070
C	<u>0.29</u>	<u>9</u>	<u>1.10</u>	<u>0.39</u>
D	448	<1	<u>0.49</u>	<1
E	<u>0.74</u>	<u>0.42</u>	<u>0.26</u>	375
F	<u>0.75</u>	<u>1.40</u>	<u>0.78</u>	653
G	<u>1.80</u>	<u>2.20</u>	<u>0.66</u>	889
H	545	<u>16</u>	<u>0.78</u>	3436
I	311	<u>13</u>	<u>1</u>	1384
J	116	<u>24</u>	<u>2.13</u>	1501
K	<u>0.81</u>	<u>25.50</u>	<u>0.76</u>	<u>0.11</u>
L	175	<u>26</u>	<u>17</u>	<u>1</u>
M	39	<u>25</u>	<u>17</u>	<u>0.96</u>
N	113	<u>53</u>	<u>15.20</u>	<u>1.30</u>
O	307	<u>51</u>	<u>16</u>	<u>1.20</u>
P	66	<u>24</u>	<u>18</u>	<u>0.89</u>
Q	74	<u>24.80</u>	<u>16</u>	<u>0.95</u>
R	146	<u>11</u>	<u>7.80</u>	<u>0.70</u>
S	76	<u>16.50</u>	<u>12.40</u>	<u>0.92</u>
T	66	<u>22.70</u>	<u>9.10</u>	<u>0.22</u>
U	204	<u>24</u>	<u>15</u>	<u>0.84</u>



**Tabla 14.**  
**Análisis de impurezas en el catalizador usado.**  
**Planta de Sagunto.**

<i>Tela</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
1	611	<0.1	<1	<1	<0.1
2	<u>0.21</u>	<0.1	<1	<1	<0.1
3	1016	<0.1	<1	<1	<0.1
4	598	<0.1	<1	<1	<0.1
5	430	<0.1	<1	<1	<0.1
6	718	<0.1	<1	<1	<0.1
7	453	<0.1	<1	<1	<0.1
8	<u>0.35</u>	<0.1	<1	<1	<0.1

*concentraciones en ppm; subrayadas, en tanto por ciento.*



Tabla 14. (Cont.).  
Análisis de impurezas en el catalizador usado.  
Planta de Sagunto.

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
1	335	<10	197	69
2	153	<10	393	131
3	1195	<10	418	149
4	575	<10	92	115
5	165	<10	182	116
6	438	<10	560	114
7	365	<10	51	44
8	432	<10	173	78

*concentraciones en ppm.*



**Tabla 15.**  
**Análisis de impurezas en el catalizador usado.**  
**Planta de Avilés. (Tercera campaña).**

<i>Tela</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
1	325	<0.1	<1	<1	25
2	935	<0.1	<1	<1	70
3	664	<0.1	<1	<1	44
4	623	<0.1	<1	<1	39
5	341	<0.1	<1	<1	34
6	284	<0.1	<1	<1	18
7	460	<0.1	<1	<1	36
8	691	<0.1	<1	<1	40

*concentraciones en ppm.*



Tabla 15. (Cont.).

Análisis de impurezas en el catalizador usado.

Planta de Avilés. (Tercera campaña).

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
1	25	<10	510	89
2	<0.1	<10	<u>1.04</u>	818
3	<0.1	<10	<u>0.27</u>	219
4	68	<10	<u>0.43</u>	934
5	89	<10	<u>0.18</u>	170
6	62	<10	<u>0.24</u>	173
7	36	<10	<u>0.12</u>	133
8	56	<10	<u>0.20</u>	217

*concentraciones en ppm; subrayadas, en tanto por ciento.*



**Tabla 16.**  
**Análisis de impurezas en las telas recuperadoras usadas.**  
**Planta de Avilés. (Tercera campaña).**

<i>Tela</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
1	376	<0.1	<1	<1	18
2	707	<0.1	<1	<1	25
3	793	<0.1	<1	<1	38

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
1	90	123	207	76
2	22	156	297	150
3	54	326	315	125

*concentraciones en ppm.*



Tabla 17.

Análisis de impurezas en el catalizador, en el polvo del mismo, y en las telas recuperadoras usadas.

Planta de Avilés. (Segunda campaña).

	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
<i>catal.</i>	776	<0.1	<1	522	230
<i>polvo</i>	<u>24</u>	<u>0.8</u>	<u>0.24</u>	<u>3.3</u>	134
<i>Tela</i>					
<i>1</i>	570	<0.1	<1	<1	<0.1
<i>2</i>	943	<0.1	<1	<1	<0.1
	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	
<i>catal.</i>	56	139	421	146	
<i>polvo</i>	514	167	<u>5.3</u>	<u>1.6</u>	
<i>Tela</i>					
<i>1</i>	21	<10	55	89	
<i>2</i>	17	<10	119	142	

La muestra de catalizador se tomó de todo el paquete.

concentraciones en ppm; subrayadas, en tanto por ciento.



**Tabla 18.**  
**Análisis de impurezas en las telas catalíticas usadas.**  
**Planta de La Felguera.**

<i>Tela</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
1	570	<0.1	<1	<1	102
2	256	<0.1	<1	<1	128
3	568	<0.1	<1	<1	148

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
1	50	<10	<0.1	<0.1
2	148	<10	<0.1	<0.1
3	99	<10	<0.1	<0.1

*concentraciones en ppm.*



Tabla 19.  
Análisis de impurezas en las telas catalíticas usadas.  
Planta de Tablada.

<i>Tela</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
1	1533	<0.1	<1	<1	73
2	691	<0.1	<1	<1	85
3	153	<0.1	<1	<1	65
4	335	<0.1	<1	<1	93
5	414	<0.1	<1	<1	90

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
1	41	<10	<0.1	<0.1
2	12	<10	<0.1	<0.1
3	10	<10	<0.1	<0.1
4	10	<10	<0.1	<0.1
5	8	<10	<0.1	<0.1

concentraciones en ppm.



**Tabla 20.**  
**Análisis de impurezas en las telas recuperadoras usadas.**  
**Planta de Tablada.**

<i>Tela</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
1	870	<0.1	<1	<1	43
2	654	<0.1	<1	<1	62

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
1	113	<10	556	235
2	<0.1	<10	<0.1	<0.1

*concentraciones en ppm.*



Tabla 21.  
Análisis de impurezas en las telas catalíticas usadas.  
Planta de Puertollano.

<i>Tela</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
1	685	<0.1	<1	<1	43
2	477	<0.1	<1	<1	38
3	<u>0.37</u>	<0.1	<1	<1	122

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
1	367	<10	184	110
2	477	<10	126	82
3	100	50	1863	565

concentraciones en ppm; subrayadas en tanto por ciento.



Tabla 22.

Análisis de impurezas en las telas catalíticas usadas y en el polvo.

Planta de Valladolid.

<i>Tela</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Al</i>	<i>Cu</i>
1	1785	<0.1	<0.1	<1	48
2	251	<0.1	<0.1	<1	35
3	487	<0.1	<0.1	<1	52
polvo	<u>6.05</u>	717	396	<1	51

<i>Tela</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>
1	<0.1	<10	<0.1	<0.1
2	<0.1	<10	<0.1	<0.1
3	<0.1	<10	<0.1	<0.1
polvo	56	209	<u>0.6</u>	1582

concentraciones en ppm; subrayadas en tanto por ciento.

