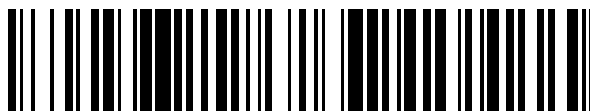


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 763**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/24** (2006.01)

**B01J 23/44** (2006.01)

**B01J 35/06** (2006.01)

**C01B 21/26** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.01.2016 PCT/EP2016/051006**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016 WO16128184**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2016 E 16701006 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3256244**

54 Título: **Malla catalítica e instalación para la oxidación catalítica de amoniaco**

30 Prioridad:

**12.02.2015 EP 15154849**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.07.2020**

73 Titular/es:

**UMICORE AG & CO. KG (100.0%)  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau-Wolfgang, DE**

72 Inventor/es:

**BORN, DIRK;  
KÖNIGS, DIETMAR y  
GOERENS, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 770 763 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Malla catalítica e instalación para la oxidación catalítica de amoniaco

5 La invención se refiere a una malla catalítica y una instalación para la oxidación catalítica de amoniaco.

La oxidación de amoniaco a NO, una etapa intermedia en la fabricación de ácido nítrico, se lleva a cabo habitualmente en un reactor con mallas catalíticas. Estas mallas catalíticas normalmente son alambres tejidos o entrelazados hechos de platino o de una aleación de platino con otros metales preciosos como componentes minoritarios.

10 Durante este proceso se produce N<sub>2</sub>O como un subproducto no deseado. El N<sub>2</sub>O se considera un gas de efecto invernadero muy potente, por lo cual es importante limitar la producción de N<sub>2</sub>O durante la oxidación del amoniaco.

15 Se conoce de WO01/87771 que pueden utilizarse mallas catalíticas de alambre de Pd o rico en Pd corriente abajo de una malla catalítica de Pt tradicional para reducir la cantidad de N<sub>2</sub>O producido. Esto funciona probablemente por disociación de moléculas de N<sub>2</sub>O.

20 Sin embargo, dichas mallas catalíticas de Pd son relativamente débiles desde el punto de vista mecánico, lo que significa que pueden desarrollar roturas durante el uso, lo que obviamente hará que una parte del N<sub>2</sub>O pase la malla catalítica sin hacer contacto con el metal catalíticamente activo. Por esta razón, el nivel de N<sub>2</sub>O aumentará durante el período de uso, de modo que tales mallas catalíticas de Pd tienen una vida técnica limitada, y pueden incluso requerir la interrupción de una planta de oxidación de amoniaco para sustituir las mallas catalíticas.

25 Como el Pd y otros metales preciosos son muy caros, no resulta económicamente atractivo hacer las mallas catalíticas de Pd de alambre más grueso y, por lo tanto, más fuerte, ni utilizar más alambre para fabricar una malla catalítica más fuerte. Además, esto es técnicamente poco atractivo debido a la creciente caída de presión con el aumento del diámetro del alambre, lo que sería una desventaja para la eficiencia general del proceso. La optimización, para una determinada actividad catalítica, de la resistencia de la malla y de la cantidad de material utilizado es, por lo tanto, muy importante para las mallas catalíticas de Pd.

30 Otro problema que aparece durante la oxidación del amoniaco es que se utilizan varias mallas catalíticas de Pd, una tras otra, y que pueden fundirse entre sí durante el uso.

35 Esto reduce la altura total, en otras palabras, la dimensión en la dirección del flujo de gas, de modo que se reduce el tiempo de contacto de los gases con las mallas catalíticas de Pd durante el uso y, por lo tanto, el rendimiento de las mallas catalíticas. Además, esto hace también que aumente la caída de presión en el reactor, lo que reduce la capacidad de producción del reactor y/o aumenta las fuerzas sobre las mallas catalíticas de Pd.

40 La formación de roturas, así como el hundimiento de la altura, normalmente no se distribuyen uniformemente sobre toda la malla metálica de Pd. Cualquier efecto negativo que no se distribuya uniformemente tendrá un efecto global desproporcionado, ya que las desviaciones locales del promedio, por ejemplo, una caída de presión o temperatura local más alta que el promedio, forman puntos críticos donde se acelera aún más la desviación, conduciendo posiblemente a un fallo catastrófico, p. ej., pérdida de amoniaco debido a la mala distribución del flujo con un flujo preferido en un determinado punto de la malla.

45 WO2010/046675 A1 describe una unidad de contención de un catalizador en el que pueden aplicarse mallas metálicas de Pt para la oxidación de amoniaco, así como "mallas metálicas de captura" de Pd para la captura de Pt volátil. En una realización, se tejen o entrelazan alambres de diferentes composiciones para formar una capa de malla metálica común.

50 WO2010/046676 A1 describe un conjunto de mallas metálicas que consiste en mallas metálicas tubulares separadas.

WO2004/096703 A2 describe un proceso para la oxidación de amoniaco aplicando una o más mallas que incluye un catalizador de oxidación de amoniaco, un material protector y un catalizador de descomposición de óxido nitroso.

55 GB-2141042A describe un conjunto de pila de capas de mallas metálicas con material desgasificador mantenidas unidas entre dos mallas metálicas de soporte hechas de acero inoxidable.

60 US-5699680A describe un concepto que contiene hilos enrollados de forma helicoidal hechos de metales del grupo del platino, formados enrollando el alambre alrededor de uno o más hilos centrales que pueden eliminarse después de la producción o que pueden dejarse como componentes funcionales. Estos hilos pueden utilizarse para catalizar reacciones químicas.

Ninguna de las referencias anteriores aplica una estructura de mallas metálicas de varias capas interconectadas, sino que utilizan capas de mallas metálicas separadas que pueden estar físicamente separadas o disponerse como pilas.

65

La presente invención pretende resolver o reducir los problemas mencionados anteriormente mencionados y otros proporcionando una malla catalítica para la reducción de la cantidad de  $N_2O$  que se produce en un proceso de oxidación de amoníaco, que contiene una primera capa de un primer material de alambre tejido o entrelazado, donde dicho primer material de alambre está hecho de Pd o una aleación rica en Pd, donde dicha primera capa contiene un refuerzo en forma de un segundo material de alambre que se teje o entrelaza entre el primer material de alambre y que tiene una composición diferente al primer material de alambre, dicha malla catalítica estando caracterizada por que contiene una segunda capa dispuesta en paralelo a la primera capa, y está compuesta de un tercer material de alambre tejido o entrelazado, donde dicho tercer material de alambre está hecho de Pd o una aleación rica en Pd, donde dicha segunda capa también contiene el segundo material de alambre que se teje o entrelaza entre el tercer material de alambre y está presente como un hilo en rizo que discurre hacia atrás y hacia adelante entre la primera capa y la segunda capa.

El primer y el segundo material de alambre pueden estar presentes como un solo filamento largo o un número muy limitado de filamentos de alambre largos o pueden ser varios o incluso muchas longitudes más cortas de alambre.

Preferiblemente, la primera capa es una capa entrelazada.

Por una aleación rica en Pd se entiende una aleación con un 50 % en peso o más de Pd. Por ejemplo, el primer material de alambre está hecho de una aleación con al menos un 75,0 % en peso de Pd.

Preferiblemente, el primer material de alambre está hecho de una aleación con más del 80,0 % en peso y menos del 82,0 % en peso de Pd. Más preferiblemente, el primer material de alambre está hecho de una aleación de Pd-Pt-Rh con al menos un 80,0 % en peso de Pd y al menos un 10,0 % en peso de Pt.

La ventaja de la invención es que el segundo material de alambre forma un refuerzo de la estructura mecánica de Pd.

En ese contexto, el segundo material de alambre es un segundo material de alambre de refuerzo que se teje o entrelaza entre el primer y el tercer material de alambre haciendo la malla catalítica más fuerte durante el funcionamiento o uso y, permitiendo por lo tanto, para el mismo uso previsto, una reducción en la cantidad de metales preciosos que es necesario utilizar. La composición del segundo alambre puede elegirse de forma que pueda ejercer su función de refuerzo de forma óptima.

En una realización preferida, el segundo material de alambre se hace de Pt o una aleación rica en Pt y, preferiblemente, una aleación de Pt-Rh con un 1-10 % de Rh.

Este es mucho más fuerte que el primer material de alambre de Pd, y además tiene mayor actividad catalítica para la oxidación de amoníaco deseada a NO.

Dicho de otra forma, dicho segundo material de alambre de Pt o rico en Pt se utiliza en la invención sinérgicamente para proporcionar refuerzo a la primera y segunda capa de Pd.

La presencia del segundo material de alambre no solo hará que la malla catalítica sea más fuerte de lo que sería en otro caso, sino que también reducirá la tendencia de las dos capas a fundirse, manteniendo así un período más largo de alto rendimiento.

Además, una sola malla catalítica multicapa es más fácil de instalar y retirar del reactor que dos o más mallas catalíticas monocapa.

En una realización particular, la suma del porcentaje en peso del primer material de alambre y el tercer material de alambre es de entre 33 y 67 % en peso, y preferiblemente entre 45 y 65 % en peso.

Preferiblemente, el segundo material de alambre está dispuesto en bucles que se extienden fuera de la primera capa, de modo que al menos el 50 % en peso del segundo material de alambre está dispuesto fuera de la primera capa y más preferiblemente la primera capa y la segunda capa se disponen en paralelo, donde el segundo material de alambre está presente como hilos de rizo que discurren hacia atrás y hacia adelante entre la primera capa y la segunda capa, reduciendo de forma adicional la tendencia de estas capas a fundirse.

Además, esta distancia es uniforme en toda la malla catalítica, de modo que se evitan desviaciones locales, lo que contribuye de forma adicional a un buen comportamiento a largo plazo.

En otra realización preferida, el primer material de alambre y el tercer material de alambre tienen la misma composición y, preferiblemente, el mismo grosor. Preferiblemente, ambas capas son capas entrelazadas con la misma estructura geométrica. Esto facilita la fabricación de la malla catalítica.

En otra realización preferida, el segundo material de alambre, en la parte de la malla metálica entre la primera y la segunda capa, está dispuesto en un ángulo o en ángulos con respecto al plano definido por la primera capa, donde este ángulo o estos ángulos son de entre  $30^\circ$  y  $90^\circ$ , y preferiblemente entre  $40^\circ$  y  $90^\circ$ . De este modo el

segundo material de alambre entre estas dos capas es parcial o completamente paralelo al flujo de gas, teniendo de este modo únicamente un efecto limitado en la caída de presión.

5 Por ello, el ángulo considerado es el ángulo más pequeño entre el plano definido por la primera capa y la dirección media del segundo alambre entre la primera y la segunda capa.

10 La invención incluye también una instalación para la oxidación catalítica de amoníaco a NO, comprendiendo al menos una malla catalítica hecha de material de alambre de Pt o rico en Pt que tiene al menos un 70 % en peso de Pt y que comprende, corriente abajo de dicha malla catalítica, una malla catalítica según la invención.

15 Para explicar la invención se ofrece a continuación un ejemplo no limitativo de una realización específica de una malla catalítica según la invención y su uso, haciendo referencia a las siguientes figuras:

15 Figura 1, que muestra una vista en perspectiva de la estructura de una malla catalítica, donde para mayor claridad solo se muestran unas pocas puntadas, y

Figura 2, que muestra una vista lateral de la estructura de la malla catalítica de la Figura 1.

20 La malla catalítica 1 de las figuras consiste, principalmente, en dos capas, más específicamente, una primera capa 2 y una segunda capa 3 ambas entrelazadas.

25 La primera capa 2 se hace de un primer alambre 4 con, en este ejemplo, pero no necesariamente, un diámetro de 0,076 mm, hecho de una aleación que tiene una composición de 81,5 % en peso de Pd, 15 % en peso de Pt y 3,5 % en peso de Rh. En este ejemplo, la segunda capa 3 está hecha, aunque no necesariamente, del mismo material de alambre que la primera capa 2.

La primera capa 2 y la segunda capa 3 tienen un grosor  $d$  de aproximadamente 0,55 mm y se colocan a una distancia  $D$  de aproximadamente 1,4 mm, lo que da un grosor global  $D + 2d$  de 2,5 mm.

30 Entre las puntadas de los alambres 4 entrelazados de la primera capa 2 y la segunda capa 3 se proporciona un hilo 5 de rizo, que discurre hacia atrás y hacia adelante entre la primera capa 2 y la segunda capa 3. Este hilo 5 de rizo se hace de un segundo alambre con, en este ejemplo, pero no necesariamente, un diámetro de 0,07 mm y hecho de una aleación con una composición del 95 % en peso de Pt y 5 % en peso de Rh.

35 En general, los diámetros de alambre del primer y segundo alambre pueden variar de 0,06 mm a 0,105 mm, pero pueden estar excepcionalmente fuera de este intervalo.

40 Para hacer más clara la diferencia entre ambos tipos de alambres, el hilo 5 de rizo se indica en las figuras con líneas finas, y el primer alambre 4 se indica con líneas más gruesas.

45 El hilo 5 de rizo, en la parte de la malla catalítica 1 entre la primera capa 2 y la segunda capa 3, forma dos direcciones medias con el plano geométrico 6 en el que se extiende la primera capa 2, indicadas por A y B. Estas direcciones A, B forman un ángulo  $\alpha$  y un ángulo  $\beta$ , más pequeño, de aproximadamente  $60^\circ$  y de aproximadamente  $45^\circ$ , respectivamente, con el plano geométrico 6 en el que se extiende la primera capa 2.

Obsérvese que la Figura 2 es una vista lateral en la dirección en la cual los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  son mínimos. En todas las otras vistas laterales, estos ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  parecerán más grandes.

50 El peso del primer alambre 4 utilizado tanto para la primera capa 2 como para la tercera capa 3 es un 48 % del peso total de la malla catalítica 1 y el peso del hilo de rizo/segundo alambre 5 es un 52 % del peso total de la malla catalítica 1. El peso total de la malla catalítica 1 es de aproximadamente  $1220 \text{ g/m}^2$ .

55 Una malla catalítica 1 como se ha descrito anteriormente puede fabricarse en tejedoras planas industriales comerciales. Según EP0504723 el ajuste en la tejedora plana está preferiblemente entre aproximadamente 3,63 mm y aproximadamente 0,81 mm con respecto al calibre y entre 2 y 6 mm para la longitud de malla.

#### Ejemplo 1:

60 Se midió la resistencia a la tracción de una tira de malla catalítica 1 y se comparó con dos tiras mutuamente idénticas colocadas una encima de la otra de una malla catalítica no hecha según la invención y hecha únicamente a partir del primer alambre 4, con un peso total de  $770 \text{ g/m}^2$ .

Todas las piezas de prueba tenían una anchura de 50 mm y se trataron con calor antes de la prueba durante 0,5 h a  $1000^\circ\text{C}$  en aire para simular el envejecimiento durante el uso. Los resultados fueron los siguientes:

65

Material	Resistencia a la tracción (N)	Resistencia a la tracción por unidad de masa del primer alambre (N/(g/m <sup>2</sup> ))
Malla 1 según la invención	199,4	0,341
Pieza de prueba comparativa	187,5	0,244

Los resultados muestran que, para la misma cantidad de primer alambre 4, la malla catalítica 1 según la invención es aproximadamente un 40 % más fuerte que una malla catalítica rica en Pd entrelazada tradicional y, por lo tanto, tendrá mayor duración y será más estable en condiciones de funcionamiento.

5

**Ejemplo 2:**

Se sometieron a prueba las propiedades catalíticas de la malla catalítica 1 como sigue:

10 Se utilizó un reactor de prueba con un diámetro efectivo de 22 cm. En este reactor de prueba se instalaron las siguientes mallas catalíticas, en este orden:

- Una malla catalítica entrelazada estándar hecha de alambres de 0,076 mm de diámetro de una aleación de Pt + 5 % en peso de Rh con un peso total de 600 g/m<sup>2</sup>
- Una malla catalítica 1 según la invención como se ha descrito anteriormente
- 15 • Otras dos mallas catalíticas que eran iguales que en la primera posición
- Una malla catalítica con la misma geometría que la malla catalítica en la primera posición, pero hecha de aleación de Pd con un 15 % en peso de Pt y un 3,5 % en peso de Rh.
- Otras dos mallas catalíticas que eran iguales que en la primera posición

20 El lecho de las mallas catalíticas se calentó a 890 °C. El reactor se hizo funcionar a 5,0 bares de presión absoluta.

Se suministró una alimentación de 29,6 kg/h de NH<sub>3</sub> en forma de mezcla de un 10,20 % de NH<sub>3</sub> en aire al lecho de mallas catalíticas. El contenido de N<sub>2</sub>O se determinó transcurridos determinados tiempos en corriente, y fue el siguiente:

Días	2	3	5	7	9	12
N <sub>2</sub> O (ppm)	280	265	330	335	355	360

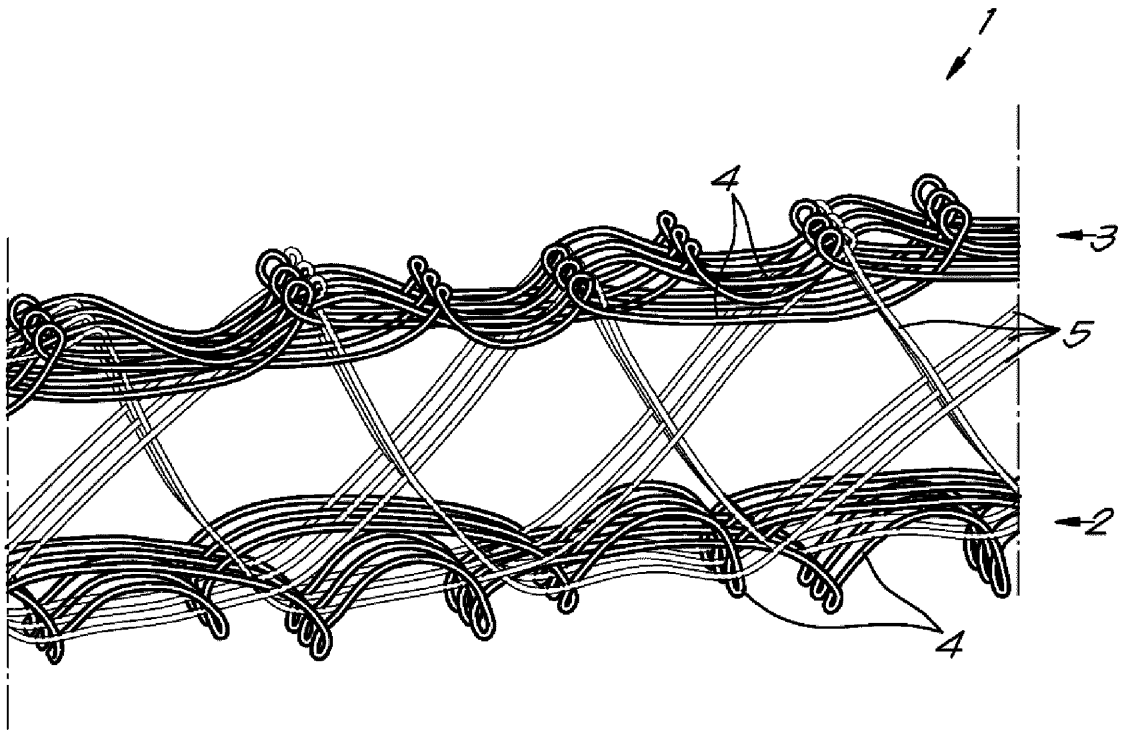
25

Obsérvese que el contenido de N<sub>2</sub>O se determinó después de llevar el contenido de O<sub>2</sub> a 0 %.

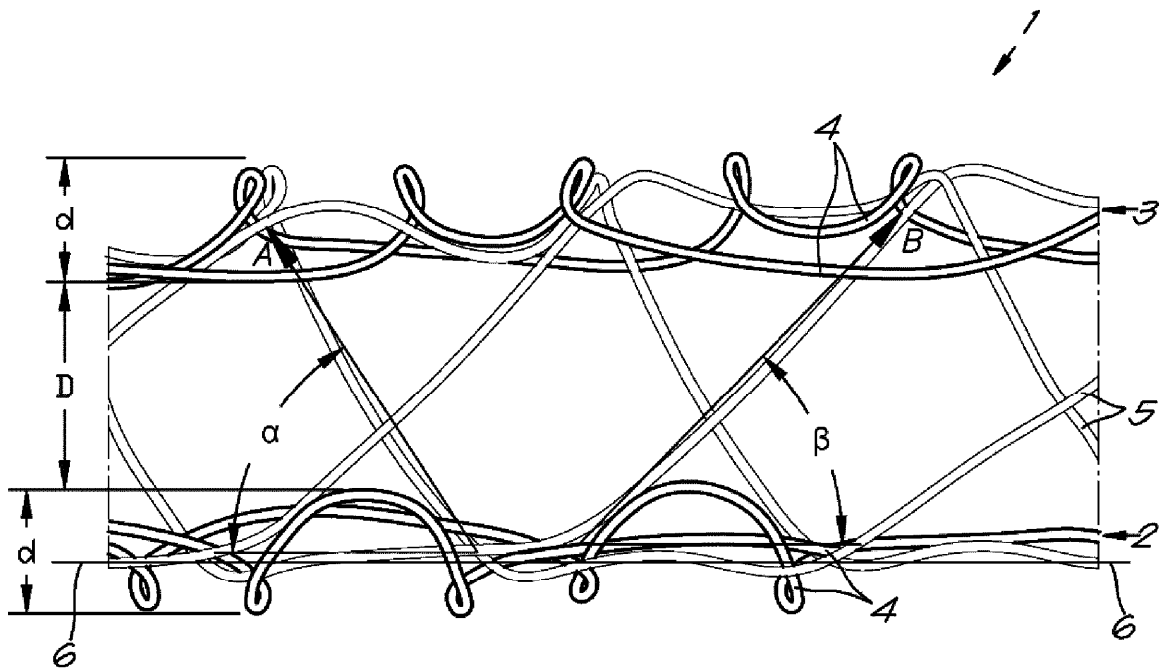
La selectividad para NO de la reacción de oxidación, determinada después de 9 días, fue del 93,4 %.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Malla catalítica (1) para la reducción de la cantidad de  $N_2O$  en un proceso de oxidación de amoníaco, que contiene una primera capa (2) de un primer material (4) de alambre tejido o entrelazado, donde dicho primer material (4) de alambre está hecho de Pd o una aleación rica en Pd, conteniendo dicha primera capa (2) un refuerzo en forma de un segundo material (5) de alambre que se teje o entrelaza entre el primer material (4) de alambre y que tiene una composición diferente del primer material (4) de alambre, estando dicha malla catalítica caracterizada por que contiene una segunda capa (3) dispuesta en paralelo a la primera capa (2), y compuesta de un tercer material de alambre tejido o entrelazado, donde dicho tercer material de alambre está hecho de Pd o 10 una aleación rica en Pd, donde dicha segunda capa (3) contiene también el segundo material (5) de alambre que se teje o entrelaza entre el tercer material de alambre y está presente como un hilo (5) de rizo que discurre hacia atrás y hacia adelante entre la primera capa (2) y la segunda capa (3).
- 15 2. Malla catalítica según la reivindicación 1, caracterizada por que el segundo material (5) de alambre está hecho de Pt o una aleación rica en Pt.
3. Malla catalítica según la reivindicación 2, caracterizada por que el segundo material (5) de alambre está hecho de una aleación de Pt-Rh con un 1-10 % de Rh.
- 20 4. Malla catalítica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la primera capa (2) es una capa entrelazada.
5. Malla catalítica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el primer material (4) de alambre está hecho de una aleación con al menos un 75,0 % en peso de Pd.
- 25 6. Malla catalítica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el primer material (4) de alambre está hecho de una aleación de Pd-Pt-Rh con al menos un 80,0 % en peso de Pd y al menos un 10,0 % en peso de Pt.
- 30 7. Malla catalítica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el primer material (4) de alambre está hecho de una aleación con más de 80,0 % en peso y menos de 82,0 % en peso de Pd.
8. Malla catalítica según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el segundo material (5) de alambre está dispuesto en bucles que se extienden fuera de la primera capa (2), de modo que 35 al menos el 50 % en peso del segundo material (5) de alambre está dispuesto fuera de la primera capa (2).
9. Malla catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la segunda capa (3) es una capa entrelazada y que el primer material (4) de alambre y el tercer material de alambre tienen la misma composición.
- 40 10. Malla catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el segundo material (5) de alambre, en la parte de la malla catalítica entre la primera (2) y la segunda capa (3), está dispuesto en un ángulo o en ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) con respecto al plano (6) definido por la primera capa (2), donde este ángulo o estos ángulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) están entre 30° y 90°.
- 45 11. Malla catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la segunda capa (3) es una capa entrelazada.
- 50 12. Malla catalítica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la suma del porcentaje en peso del primer material (4) de alambre y el tercer material de alambre es entre 33 y 67 % en peso, y preferiblemente entre 45 y 65 % en peso.
- 55 13. Instalación para la oxidación catalítica de amoníaco a NO, que comprende, al menos, una malla catalítica hecha de material de alambre de Pt o rico en Pt que tiene al menos un 70 % en peso de Pt y que comprende, corriente abajo de dicha malla catalítica, una malla catalítica (1) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.



*Fig. 1*



*Fig. 2*