

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 937**

51 Int. Cl.:

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 35/00 (2014.01)

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: **22.04.2021** **PCT/EP2021/060547**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2021** **WO21214232**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2021** **E 21720284 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024** **EP 4139045**

54 Título: **Red de metales puros para catalizar reacciones en fase gaseosa**

30 Prioridad:

22.04.2020 EP 20170800

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BORN, DIRK;
WISER, ARTUR y
ZEUNER, STEFAN

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 978 937 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

Red de metales puros para catalizar reacciones en fase gaseosa

5 Las reacciones de gases catalizadas por metales nobles, como la oxidación del amoníaco con el oxígeno atmosférico en la producción de ácido nítrico (proceso de Ostwald) o la reacción del amoníaco con metano en presencia de oxígeno para producir ácido cianhídrico (proceso de Andrussov), han sido importantes en la industria durante mucho tiempo, ya que proporcionan productos químicos básicos para la industria química y para la producción de fertilizantes a escala industrial (Andreas Jess, Peter Wasserscheid: Chemical Technology; Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2013, capítulo 6.4.)

10 En el centro de estas reacciones de gases catalizadas de forma heterogénea se encuentran catalizadores de metales nobles en forma de estructuras espaciales permeables a los gases, sobre las que tiene lugar la reacción. En este caso ya hace tiempo que se utilizan gases en forma de tejidos (DE4028916 C2) o tejidos de punto (EP0364153 B1, DE4206199 C1) hechos de finos alambres de metales nobles.

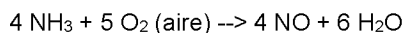
15 Los documentos EP0474972 A1 y EP0259966 A1 describen mallas catalíticas hechas de alambres que contienen platino y rodio.

20 Las mallas catalíticas se disponen típicamente en un reactor de flujo en un plano perpendicular a la dirección del flujo de la mezcla de gases. También se conocen disposiciones eléctricas. Una pluralidad de mallas se disponen convenientemente una tras otra y se combinan en una pila de rejilla de catalizador.

25 La figura 1 muestra esquemáticamente el reactor con la pila de mallas instalada en el mismo, cuya función se describe a continuación, en un ejemplo de oxidación catalítica de amoníaco (proceso Ostwald):

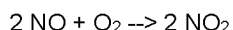
30 En la zona (2) de reacción del reactor (1) de flujo, la pila (3) de gasa, que consiste en varias mallas catalíticas (4) dispuestas una después de la otra y de las mallas (5) que se separan aguas abajo y desgasificadoras, se dispone en un plano perpendicular a la dirección de flujo. Esta pila de gasa se mantiene en su posición mediante sujeción.

35 El gas de reacción (mezcla de amoníaco-oxígeno atmosférico que tiene un contenido de amoníaco de 9-13 % en volumen) (6) fluye a través de la pila (3) de gasa a presión atmosférica o aumentada, en donde la mezcla de gas se enciende en la región de entrada, y la reacción de combustión produce monóxido de nitrógeno (NO) y agua abarca toda la zona de reacción (2):

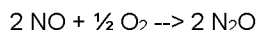


Las reacciones secundarias no deseadas son la oxidación del amoníaco al nitrógeno y el óxido nitroso (N₂O).

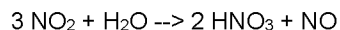
40 El NO en la mezcla de gas de reacción de salida reacciona posteriormente con el exceso de oxígeno atmosférico para producir NO₂:



45 Una reacción secundaria no deseada aquí es la formación de óxido nitroso:



50 El NO₂ a su vez reacciona en una absorción corriente abajo con agua para producir ácido nítrico, que se dirige, por ejemplo, a la producción de fertilizantes



55 Para la fabricación de las gasas se utilizan actualmente alambres homogéneos de metales preciosos de platino, rodio o aleaciones de dichos metales con otros metales preciosos o no preciosos. En este caso son típicas las aleaciones de platino-rodio o platino-paladio-rodio con 88 a 97 % en peso de platino. El platino es necesario para lograr la mayor conversión de amoníaco posible, el rodio mejora la selectividad hacia NO, reduciendo así la emisión de óxido nitroso y aumentando la resistencia mecánica [G. R. Maxwell: "Synthetic Nitrogen Products - A Practical Guide to the Products and Processes", Springer Science + Business Media, Inc. 2005, página 220]. A su vez, el paladio se utiliza, dependiendo del precio de los metales nobles, para reducir los costes de los metales nobles sustituyendo al platino.

60 Durante las primeras horas de funcionamiento se produce una reestructuración de la superficie; el catalizador está "activado". En particular, se forman grietas y una estructura similar a la de una coliflor que, debido a su gran superficie, también aumenta la actividad [Oliver Henkes: "Contaminants and their effect on catalytic gauze performance", Nitrogen+Syngas 2019 International Conference & Exhibition (Berlín, 4-7 de marzo de 2019).

El rodio en la superficie del alambre se oxida a óxido de rodio y más rodio se difunde fuera del interior del alambre. Algunos del óxido de rodio forma estructuras con forma de aguja, que reducen la selectividad del catalizador a NO_2 y, por lo tanto, conduce a una mayor formación de óxido nitroso. Además, las agujas impiden la formación de la superficie tipo coliflor [D2] y, por lo tanto, reducen la actividad del catalizador. El óxido de rodio es termodinámicamente estable por debajo de una determinada temperatura [D1]. Por este motivo, el reactor se calienta lo más rápidamente posible por encima de la temperatura mínima de funcionamiento $T_{\min}$, a la que el óxido de rodio ya no es termodinámicamente estable. Sin embargo, las agujas de óxido de rodio que se forman en la superficie del alambre durante el arranque se rompen solo muy lentamente, incluso a altas temperaturas.

$T_{\min}$ es una función de la presión parcial de oxígeno y de la concentración de rodio. Cuanto mayor sea la presión parcial de oxígeno y la concentración de rodio, mayor será la $T_{\min}$. Por lo tanto, con mayores concentraciones de rodio, también debe aumentarse la temperatura del reactor. Esto a su vez aumenta la eliminación de metales preciosos de las gasas de platino; un aumento de la temperatura del reactor de 820 °C a 920 °C provoca una eliminación de metales preciosos diez veces mayor [Franz Sinner, Wolfgang Hohmann: "Rhodium-Platinum Gauzes for Ammonia Oxidation", Platinum Metals Review (1976) 20 (1) 12-20].

Por las razones anteriores, por debajo de $T_{\min}$ es deseable un bajo contenido de rodio en la superficie para minimizar la formación de agujas de rodio. A su vez, por encima de $T_{\min}$ es deseable una concentración de rodio mayor, de aprox. el 5 al 10 % en peso, ya que en este intervalo el óxido de rodio es termodinámicamente inestable y para aumentar la selectividad hacia NO .

Además, dado que el rodio está sujeto a mayores fluctuaciones de precio que el platino y suele ser mucho más costoso, la concentración de rodio del alambre es un compromiso.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un alambre para producir catalizadores de gasa, que exhibe enriquecimiento de rodio minimizado y formación de aguja de rodio en la superficie durante la fase de calentamiento y ofrece una buena actividad y selectividad para la oxidación de amoníaco por encima de $T_{\min}$. Además, los costes de los metales preciosos deberían mantenerse lo más bajos posible.

El objetivo se soluciona mediante un alambre compuesto de metales del grupo del platino para la fabricación de catalizadores de gasa, que contiene al menos platino y rodio, caracterizado porque el alambre está realizado como alambre envolvente y se compone de un núcleo y una cubierta o varias cubiertas dispuestas una entre sí sobre el otro hacia afuera desde el núcleo de una manera radialmente simétrica, y la concentración de rodio en la cubierta más externa es menor que la concentración de rodio en la cubierta o núcleo dispuesto directamente debajo de la cubierta más externa.

El grupo de metales del grupo del platino está formado por los metales Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt [A.F. Holleman, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlín 1995; página 1197].

La menor concentración de rodio en la cubierta más externa de dicha estructura de alambre reduce la formación de aguja de rodio y la concentración de rodio en la superficie del alambre durante la fase de puesta en marcha del reactor. Al difundir el rodio desde la cubierta o el núcleo dispuesto debajo, se logra la concentración necesaria de rodio en la superficie del alambre. Por esta razón, es importante que la cubierta más externa no sea demasiado espesa. Por lo tanto, se usa un espesor de la cubierta de 1 μm a 10 μm , preferiblemente de 1 μm a 5 μm . El alambre tiene un diámetro total de 50 μm a 150 μm .

Cuando se mencionan intervalos en este documento, se considera que los límites de intervalo están incluidos.

La concentración de rodio en la cubierta más externa es del 1 % en peso al 3 % en peso, preferentemente del 2 % en peso al 3 % en peso, en particular del 2,5 % en peso al 3 % en peso, y la concentración de rodio en la cubierta o núcleo dispuesto debajo de la cubierta más externa está en el intervalo del 5 % en peso al 20 % en peso, preferentemente en el intervalo del 8 % en peso al 12 % en peso, en particular del 9 % en peso al 11 % en peso. Una concentración de rodio del 3 % en peso en la cubierta más externa y 10 % en peso en la cubierta o núcleo dispuesto debajo de la cubierta más externa ha demostrado ser particularmente exitosa. Con una concentración de rodio en la cubierta más externa de más del 3 % en peso, el efecto descrito anteriormente del enriquecimiento de rodio y la formación de aguja de rodio en la superficie aumenta de nuevo durante la fase de calentamiento; con una concentración de rodio inferior al 1 % en peso, la trabajabilidad ya no se proporciona ya que la resistencia a la tracción del material disminuye. Además, una cubierta exterior libre de rodio conduciría a una alta selectividad hacia el N_2O durante la fase de calentamiento, por lo que se necesitaría una pequeña proporción de rodio.

En el caso más simple, el alambre también puede consistir solo en un núcleo y una cubierta. La ventaja de ello es una producción más simple. Sin embargo, en este caso, todo el núcleo tiene que tener una mayor concentración de rodio que en la cubierta, que, dependiendo del precio de mercado de rodio, puede aumentar significativamente los costes de los metales preciosos.

Por motivos de coste, una variante preferida tiene un núcleo y dos o más cubiertas, en donde el núcleo consiste en al menos el 92 % en peso, preferiblemente al menos el 97 % en peso de platino y/o paladio. Esta reducción en el contenido de rodio del núcleo es posible ya que el rodio que tiene que difundirse en la cubierta más exterior es proporcionado por la cubierta que está dispuesta directamente debajo de la cubierta más externa. Puede usarse una pequeña proporción de rodio en el núcleo, preferiblemente menos de o igual al 3 % en peso, para aumentar la resistencia a la tracción y mejorar la trabajabilidad.

Este alambre se utiliza para la producción de catalizadores de gasa. Esto se puede hacer tejiendo, tejiendo por urdimbre o tejiendo por trama. Preferiblemente, el catalizador de gasa se produce mediante tejido por trama.

El método preferido para producir un catalizador de gasa según la invención comprende las siguientes etapas en la siguiente secuencia:

- a. proporcionar un perno, que comprende platino y/o paladio,
- b. proporcionar un tubo o una pluralidad de tubos, que comprende platino y rodio, seleccionándose el diámetro interior del tubo más delgado de manera que el tubo más delgado se pueda empujar al ras sobre el perno, y los diámetros de los tubos adicionales se seleccionan de manera que puedan empujarse al ras uno sobre el otro, y el tubo más exterior tiene una menor concentración de rodio que la cubierta o núcleo dispuesto debajo del tubo más exterior

El término "al ras" en esta invención pretende transmitir que el diámetro interior del tubo exterior es igual o mayor en una tolerancia seleccionada que el diámetro exterior del perno o tubo sobre el cual se va a empujar el tubo exterior. Una tolerancia típica en este caso es de 1 mm a 10 mm.

- c. empujar los tubos y el perno uno sobre el otro, comenzando empujando el tubo más delgado sobre el perno, después de lo cual los tubos se empujan sucesivamente con un diámetro creciente y conectando el perno al tubo o tubos, por ejemplo, en el extractor de tubos, creando de este modo una pieza en bruto

- d. recocer y posteriormente laminar en frío la pieza en bruto; esta etapa se puede repetir varias veces

- e. extraer la pieza en bruto al medidor de alambre deseado

- f. tejer la gasa de catalizador del alambre.

También se pueden usar varias cubiertas de la misma composición bajo la cubierta más externa. Esto puede ser necesario para facilitar la trabajabilidad, ya que la formación de los tubos para la cubierta se vuelve más difícil o incluso imposible de un cierto grosor de pared.

Además, un método para la oxidación de amoníaco es parte de la invención, en cuyo método se usan una o más mallas catalíticas según la invención.

Ejemplo 1

Se produce un perno hecho de platino con un diámetro de 8 mm. Un primer tubo que tiene un diámetro interior de 10 mm y un diámetro exterior de 14 mm, que consiste en una aleación de platino-rodio fabricada de 90 % en peso de platino y 10 % en peso de rodio, se recuece a 1000 °C durante 30 min y, después de enfriar, se empuja sobre el perno y se extrae a un diámetro exterior de 12 mm (varilla A). Un segundo tubo que tiene un diámetro interior de 18 mm y un diámetro exterior de 22 mm, que consiste en una aleación de platino-rodio fabricada de 90 % en peso de platino y 10 % en peso de rodio, se recuece a 1000 °C durante 30 min y, después de enfriar, se empuja sobre la varilla A (varilla B). Sobre esto, un tercer tubo que tiene un diámetro interior de 21 mm y un diámetro exterior de 22,5 mm, que consiste en una aleación de platino-rodio hecha de 97 % en peso de platino y 3 % en peso de rodio, se empuja a su vez sobre la varilla B y se arrastra hacia un diámetro exterior de 17,5 mm. La pieza en bruto obtenida de esta manera se recuece primero a 1000 °C durante 30 min y posteriormente se lamina en frío hasta un diámetro exterior de 9,5 mm y posteriormente se recuece a 1150 °C durante 10 h. Posteriormente, la pieza en bruto se lamina aún más hasta un diámetro exterior de 1,5 mm y luego se estira en la máquina trefiladora para formar un alambre que tiene un diámetro de 76 µm. El alambre así obtenido tiene un espesor de la cubierta más exterior de aproximadamente 3 µm, la cubierta media, que consiste en el material del primer y segundo tubo, tiene un grosor de aproximadamente 10 µm.

Ejemplo comparativo

Se produce un perno que consiste en una aleación de platino-rodio hecha del 95 % en peso de platino y el 5 % en peso de rodio y que tiene un diámetro de 32 mm. Esta pieza en bruto se recuece primero a 1000 °C durante 30 min y posteriormente se lamina en frío. Este proceso se repite dos veces. A continuación, se extrae la pieza en bruto sobre la máquina de trefilado para formar un alambre que tiene un diámetro de 76 µm.

Producción de las gasas catalíticas

La gasa catalizadora se obtiene a partir del alambre obtenido respectivamente mediante tejido de trama en una tricotosa plana como tejido de punto doble. Para los ensayos de laboratorio se fabrican gasas con una masa por unidad de superficie de 600 g/m² y un diámetro de 32 mm.

5

Las gasas catalizadoras se denominan según el alambre utilizado en cada caso.

Medición de las gasas catalizadoras

10 Las gasas catalizadoras del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo se midieron como una pila de gasas de 8 gasas idénticas en un reactor de laboratorio con un diámetro interior de 30 mm. En este caso, se fijó un caudal volumétrico de 1140 litros estándar/h a una presión de 405000 Pa. El contenido de NH₃ era del 10,53 % vol; el resto del gas consistía en aire.

15 La figura 2 muestra los resultados. En este caso, S denota los resultados medidos con la gasa catalizadora del "ejemplo comparativo", C denota los resultados medidos con la gasa catalizadora del "ejemplo 1".

Se muestra la selectividad al óxido nitroso N₂O (ordenada izquierda) en función del tiempo (abscisa). Además, se proporciona el perfil de temperatura (ordenada derecha), que fue el mismo para ambas mediciones.

20

Como puede observarse, C (ejemplo 1) tiene una selectividad ligeramente superior al N₂O hasta aproximadamente 2 h. A partir de entonces, la selectividad de C cae por debajo de la de S (ejemplo comparativo).

Los inventores interpretan el resultado de la siguiente manera:

25

El ejemplo 1 tiene solo una concentración de rodio del 3 % en peso sobre la superficie, lo que reduce significativamente la formación de agujas de óxido de rodio durante el calentamiento en comparación con el ejemplo comparativo con el 5 % en peso de rodio, pero aumenta ligeramente la selectividad a N₂O. Después de un tiempo de ejecución corto por encima de la temperatura de funcionamiento mínima T_{min} = 800 °C, la concentración de rodio en la cubierta más exterior aumenta al difundir el rodio desde la cubierta inferior hasta por encima del 5 % en peso de rodio en la superficie, lo que reduce significativamente la selectividad de la gasa catalizadora a N₂O.

30

En este caso, el ejemplo 1 consiste sólo en el 2,59 % en peso de rodio y, por lo tanto, requiere menos rodio que el ejemplo comparativo con el 5 % en peso de rodio. Esto puede reducir aún más los costes de los metales preciosos, dependiendo del precio del rodio y el platino.

35

REIVINDICACIONES

1. Alambre que consiste en metales del grupo del platino para la producción de catalizadores de rejilla, que contiene al menos platino y rodio, **caracterizado por que** el alambre está hecho como un alambre de cubierta y consiste en un núcleo y una o más cubiertas dispuestas una sobre otra hacia fuera del núcleo de forma radialmente simétrica, y la concentración de rodio en la cubierta más externa es menor que la concentración de rodio en el
 - núcleo, si el alambre de cubierta consiste sólo en un núcleo y una cubierta, o
 - cubierta, si el alambre de cubierta consiste en un núcleo y dos o más cubiertas,
 dispuesto directamente debajo de la cubierta más externa, y la concentración de rodio en la cubierta más externa es del 1 % en peso al 3 % en peso, y la concentración de rodio en la cubierta o núcleo dispuesto debajo de la cubierta más externa está en el intervalo del 5 % en peso al 20 % en peso, preferiblemente en el intervalo del 8 % en peso al 12 % en peso, y el espesor de la cubierta más externa es de 1 μm a 10 μm , preferiblemente de 1 μm a 5 μm .
2. Alambre según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el alambre consiste en un núcleo y una cubierta.
3. Alambre según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el alambre de cubierta consiste en un núcleo y dos o más cubiertas dispuestas una sobre la otra hacia fuera del núcleo de una manera radialmente simétrica, y el núcleo consiste en al menos el 92 % en peso, preferiblemente al menos el 97 % en peso de platino y/o paladio.
4. Catalizador de rejilla para catalizar reacciones en fase gaseosa, **caracterizado por que** el catalizador de rejilla comprende una malla que contiene un alambre según una o más de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Catalizador de rejilla según la reivindicación 4, **caracterizado por que** se teje la malla del catalizador de rejilla.
6. Método para producir un catalizador de rejilla según la reivindicación 4 y/o 5, **caracterizado por** las etapas de:
 - a. proporcionar un perno, que comprende platino y/o paladio,
 - b. proporcionar un tubo o una pluralidad de tubos, que comprende platino y rodio, seleccionándose el diámetro interior del tubo más delgado de manera que el tubo más delgado se pueda empujar al ras sobre el perno, y los diámetros de los tubos adicionales se seleccionan de manera que puedan empujarse al ras uno sobre el otro, y el tubo más exterior tiene una menor concentración de rodio que la cubierta o núcleo dispuesto debajo del tubo más exterior
 - c. empujar los tubos y el perno uno sobre el otro, comenzando empujando el tubo más delgado sobre el perno, después de lo cual los tubos se empujan sucesivamente con un diámetro creciente y conectando el perno al tubo o tubos, por ejemplo, en el extractor de tubos, creando de este modo una pieza en bruto
 - d. recocer y posteriormente laminar en frío la pieza en bruto; esta etapa se puede repetir varias veces
 - e. extraer la pieza en bruto al medidor de alambre deseado
 - f. tejer la rejilla del catalizador del alambre.
7. Método según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el perno se conecta (etapa del método b) al tubo o a los tubos por medio de un extractor de tubos.
8. Método para oxidar amoníaco, **caracterizado por que** la oxidación se cataliza usando al menos una rejilla de catalizador según una o más de las reivindicaciones 4 a 5.

Figura 1

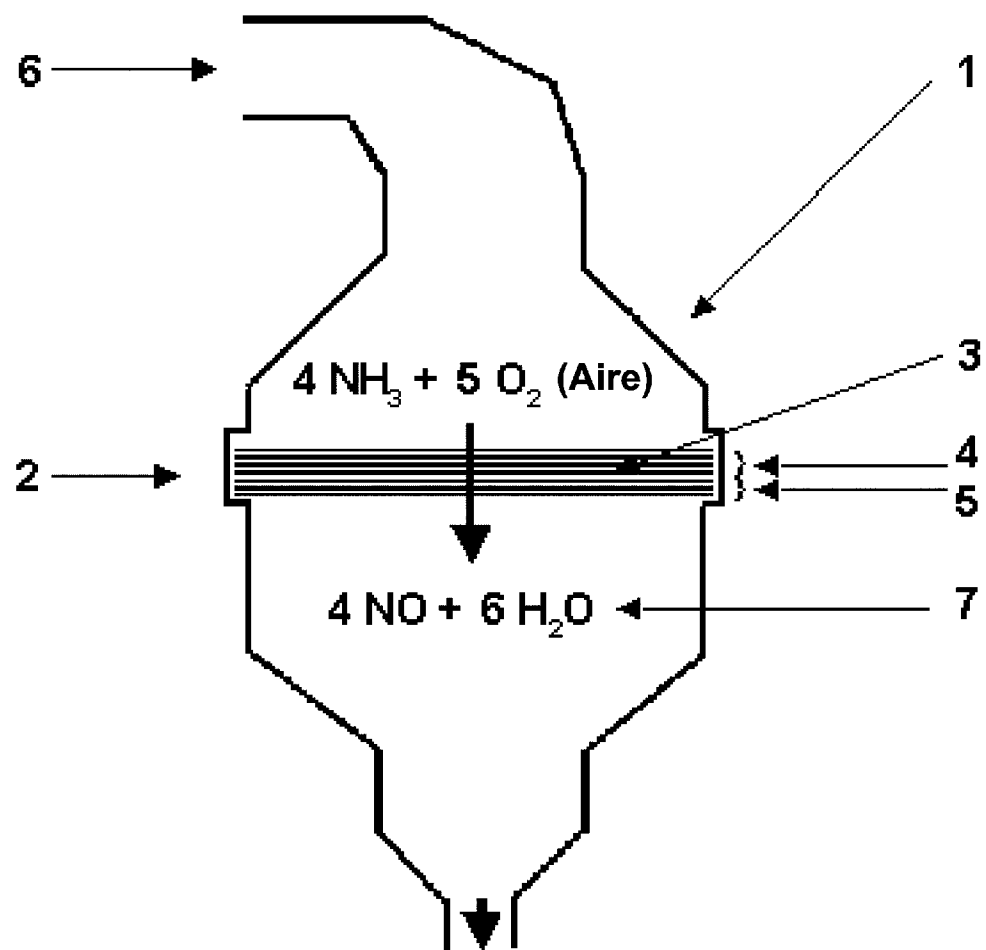


Figura 2

