



1964

PATENTE DE INVENCIÓN

PG. 661

306757

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de catalizadores de oxidación"

-----o-----o-----

Solicitante:

SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS POUR CATALYSE

"PROCATALYSE",

entidad francesa, residente en PRO-CATALYSE, 1 & 4
Avenue de Bois-Préau, RUEIL-MALMAISON, (Seine & Oise),
Francia.

---o---o---

Este invento, debido a las investigaciones de los Sres. Máximo GRAULIER, Marcos MERCIER y Roberto CEMLERIN, se refiere a catalizadores de oxidación perfeccionados a base de óxido de cobre y de alúmina -más especialmente aplicables a la post-

5.

306757.

-2-



combustión- así como a su procedimiento de fabricación.

5. Es sabido que la destrucción de los hidrocarburos y del óxido de carbono, residuos que se encuentran siempre en los gases de escape de los motores de combustión interna, es un problema de solución cada vez más urgente a causa de los peligros ofrecidos por el rápido aumento de la solución atmosférica. La oxidación catalítica parece la solución más indicada y, sin embargo, en el terreno práctico es difícil de poner a punto, especialmente a causa de las condiciones severas y muy variables a que están sometidos los catalizadores susceptibles de utilizarse en recipientes de escape.
10. La mayor parte de los catalizadores eficaces en las reacciones de oxidación han sido objeto de distintos perfeccionamientos, a fin de hacerlos utilizables en post-combustión. Entre ellos, el óxido de cobre, y más especialmente el óxido de cobre que tiene como soporte la alúmina, a causa de su eficacia bien conocida en las reacciones de oxidación y de la abundancia natural de los productos que lo constituyen, parece haber de tomar un gran desarrollo y ha constituido el objeto de numerosos ensayos para mejorar su duración de "vida" o servicio, su resistencia al emponzoñamiento, su aptitud para iniciar las reacciones de oxidación a baja temperatura, etc., por la adición de pequeñas cantidades de otros óxidos y por la adaptación del soporte de alúmina, sin que a menudo la mejora de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

306757

-3-



los resultados sea muy apreciable.

- La Sociedad solicitante ha definido las características esenciales de los soportes de alúmina que confieren las mejores cualidades generales a los catalizadores de reacción obtenidos por impregnación de estos soportes por soluciones de compuestos de cobre, catalizadores destinados más especialmente a emplearse en post-combustión. El procedimiento de fabricación de dichos catalizadores, compuestos de óxido de cobre y de alúmina, que constituye el objeto de este invento, consiste en impregnar granulados o aglomerados de alúmina de gran superficie activa, comprendida entre 100 y 400 m²/g, que contengan una cantidad de sosa valorada en Na₂O inferior a 0,1% y, con preferencia inferior a 0,05%, cuya porosidad total sea superior a 50 cm³/100 g, y preferentemente superior a 60 cm³/100 g. y por lo menos 10 cm³/100 g de poros es de diámetro superior a 0,1 μ - por soluciones de compuestos de cobre en cantidad y de concentración convenientes, terminándose la fabricación de modo conocido, por secado y reactivación.
- A título de productos industriales nuevos, los catalizadores de óxido de cobre sobre soporte de alúmina, que contengan preferentemente de 5 a 20% de óxido de cobre, obtenidos de acuerdo con este procedimiento, forman también parte de este invento, que comprende igualmente las aplicaciones de dichos catalizadores a las reacciones de oxidación, y especialmente a la post-combustión.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

306757

-4-



- La influencia desfavorable de la sosa en los soportes de alúmina es ya conocida, pero las cantidades que no han de rebasarse para obtener catalizadores de elevada calidad, son notablemente más reducidas que las anteriormente recomendadas, y por tanto, 500 partes por millón (ppm) de sosa valorada en Na_2O en la alúmina, constituyen un contenido que no implica grandes disminuciones de los resultados del catalizador, pero que sin embargo es preferible no rebasar de modo muy apreciable.
- 5.
- 10.

- Además, la Sociedad solicitante, después de numerosos ensayos, ha comprobado, de modo imprevisto, que la cantidad de poros de diámetro superior a $0,1 \mu$ que se encuentren en los soportes de alúmina, tienen una influencia considerable en las cualidades generales de los catalizadores, y que los soportes de alúmina dotados de una notable porosidad, en poros de diámetro superior a $0,1 \mu$, superponiéndose a la porosidad en poros finos, causante de la gran superficie activa, proporcionaban catalizadores de calidad superior.
- 15.
- 20.

- Estos soportes pueden prepararse especialmente de acuerdo con la Solicitud de Patente Francesa presentada el 12 de Noviembre de 1.963 bajo el nº 953.378, a nombre de la Société dite Produits Chimiques Péchiney-Saint-Gobain por "alúmina activa de gran porosidad".
- 25.

- Algunos de los Ejemplos siguientes, que no son limitativos en modo alguno, acusan la influencia de la sosa; o ros, la influencia de la
- 30.

306757



-5-

- macroporosidad, y finalmente, otros todavía indican cómo soportes que combinan una baja proporción de sosa con una elevada macroporosidad, proporcionan catalizadores de post-combustión a base de cobre ,
5. de muy buena calidad. Algunos ensayos han consistido en proceder a la oxidación catalítica de mezclas de aire y de CH_4 o de CO , y otros se han realizado en el banco de prueba de motores con objeto de aproximarse lo más posible a las condiciones de empleo en post-combustión.
- 10.

EJEMPLO 1 -

- Se preparan, de modo idéntico, dos catalizadores, uno por impregnación de esferillas de alúmina activa, obtenidas en el nodulizador, de 2 a 5
15. mm, de 300 a 350 m^2/g de superficie con una porosidad de 40 a 50 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ en poros $< 0,1 \mu$ y conteniendo 6.000 ppm de sosa valorada en Na_2O (catalizador A), y el otro por impregnación de esferillas o nódulos análogos de iguales características generales pero que sólo contenían 500 ppm de sosa (catalizador B). La impregnación se realiza de tal modo, con una solución de nitrato cúprico a 860 g/l , que después de secado a 110°C en la estufa y activación a 600°C durante 2 horas, estos catalizadores contienen 10% de su peso de óxido de cobre, CuO .
- 20.
- 25.

- Las actividades de estos catalizadores se miden por el rendimiento ρ de la reacción de combustión de 1% de CH_4 en el aire, cuando se hace pasar esta mezcla sobre el catalizador calentado en un horno a distintas temperaturas T. El volumen ga-
- 30.

306757

-6-



seoso que pasa por hora con respecto al volumen del catalizador, es de 12.000 (VVH). Cuanto más activo es el catalizador, tanto más baja es la temperatura que permite conseguir un rendimiento dado.

5. Los resultados se indican en la tabla I siguiente:

T A B L A I

Ensayo CH ₄	Temperatura en °C para un rendimiento ρ en %				
	10	25	50	75	90
Catalizador A	360	400	470	530	560
Catalizador B	323	360	408	463	514

10. Se observa que el catalizador B que sólo contiene 500 ppm de Na₂O es superior al catalizador A que contiene 6.000 ppm de Na₂O

EJEMPLO 2 -

15. Se prepara la serie de los tres catalizadores C, D y E por impregnación de esferillas o núcleos de alúmina activa, obtenidos en el nodulizador, de 2 a 5 mm y de 150 m²/g de superficie activa y con un volumen poroso de 40 a 50 cm³/100 g, constituidos por poros < 0,1 μ , por medio de una solución de nitrato de cobre a 860 g/l, de tal modo que

306757

-7-



- los catalizadores secados a 110°C y activados 2 horas a 600°C, contengan 10% de CuO. Los nódulos empleados para la confección de los tres catalizadores, contiene cantidades distintas de sosa, iguales a 0,07% de Na₂O para C, 0,5% para D y 2% para E.

5. La actividad de los catalizadores se valora del modo siguiente: se hace pasar una mezcla de aire con 0,2% de CH₄ en un tubo cilíndrico, que contenga 9 cm³ de catalizador, a razón de 100 l/h;
10. este tubo se eleva a distintas temperaturas en un horno; se trata la curva del rendimiento ρ de la reacción en función de la temperatura necesaria para alcanzarlo; la actividad se define entonces por la superficie S entre la curva, las horizontales $\rho = 10\%$ y $\rho = 90\%$ y la vertical 800°C. Cuanto mayor es la superficie, mejor es la actividad.
- 15.

Los resultados figuran en la tabla II siguiente.

T A B L A II

Ensayo CH ₄	Superficie S
Catalizador C 0,07 % Na ₂ O	263
Catalizador D 0,5 % Na ₂ O	251
Catalizador E 2% Na ₂ O	219

306757



-8-

En esta tabla se observa que 0,5% de Na_2O , disminuye ya sensiblemente la actividad.

EJEMPLO 3 -

- Se prepara un catalizador (catalizador F)
5. por impregnación de nódulos de alúmina obtenidos en el nodulizador, de 2 a 3,5 mm de diámetro, de 300 m²/g de superficie activa con una porosidad total de 65 cm³/100g siendo 15 cm³/100 de poros >0,1 μ y conteniendo 500 ppm de sosa valorada en Na_2O , por
10. medio de una solución de nitrato cúprico que contenga 185 g/l de CuO , de tal modo que después de secado y activación, como se ha dicho en los Ejemplos anteriores, el catalizador terminado contenga 10% de óxido de cobre.
15. Se ensaya este catalizador bien reciente (después de activación durante 2 horas a 600°C.), bien envejecido (calcinación durante 65 horas a 800°C) para la oxidación de CH_4 , como se ha dicho en el Ejemplo 1, y para la oxidación de CO mezclado
20. en el aire a razón de 5% siendo el VVI el mismo que para el ensayo de CH_4 . A título de comparación se facilitan además los resultados obtenidos con el catalizador B del Ejemplo 1, en estado nuevo o reciente.
25. Los resultados se resumen en la tabla 3 siguiente.

306757

-9-



T A B L A III

		Temperatura °C para un rendimiento P % de la reacción				
		10	25	50	75	90
Catalizador B nuevo	Ensayo CO	130	158	194	228	255
	Ensayo CH ₄	323	360	408	463	514
Catalizador F nuevo	Ensayo CO	122	156	186	216	240
	Ensayo CH ₄	317	350	390	444	487
Catalizador F envejecido	Ensayo CO	144	170	203	233	260
	Ensayo CH ₄	360	397	445	495	548

- Esta tabla muestra que a pesar de la disminución de la actividad implicada por el envejecimiento artificial, el catalizador F es apenas inferior al catalizador testigo. En este ejemplo la mejora comprobada se debe únicamente a la modificación de la textura del soporte.
- 5.

EJEMPLO 4 -

10. Se prepara un catalizador G con 10% de CuO, por impregnación de nódulos de alúmina obtenidos en el nodulizador, de 2 a 5 mm de diámetro, con 500 ppm de sosa valorada en Na₂O, de 150 m²/g de superficie activa, y de 70 cm³/100 g de volumen poroso, del cual

306757

-10-



20 cm³/100 g de poros $>0,1 \mu$, de modo análogo al descrito en los Ejemplos anteriores.

5. Se ensaya en el banco de prueba de motores de acuerdo con un ciclo complejo que reproduce sensiblemente las condiciones de funcionamiento de un vehículo automóvil. Se mide, en distintas etapas del funcionamiento, las proporciones de conversión de CO y de los hidrocarburos, así como las cantidades que permanecen a la salida del recipiente de escape catalítico.
- 10.

15. A título de comparación, se prepara de modo idéntico un catalizador H que contenga la misma cantidad de cobre sobre un soporte constituido por nodulos de alúmina calcinados 5 horas a 800°C conteniendo 6.000 ppm de Na₂O de 150 m²/g de superficie activa y que ofrecen solamente una microporosidad (poros $<0,1 \mu$) de 50 cm³/100 g.

El conjunto de los resultados figura en la tabla IV siguiente

306757

-11-

T A B L A IV



Tiempo en horas	CO en %		CO % sali- da		Hidrocarburos en %		Hidrocarburos ppm salida	
	G	H	G	H	G	H	G	H
0	85	83,5	0,35	0,40	80	78	230	230
40		74		0,70		71		290
50	84,5		0,35		81,5		220	
100		66		0,85		67		330
130	78		0,55		69,5		405	
140		67		0,75		60		420
180	82,5	61,5	0,45	1,00	77,5	59	280	425
240	81		0,50		72		350	
250		35		1,55		56		490
300	88		0,30		71		385	

306757.

-12-



Esta tabla indica perfectamente en el empleo práctico, la mejora considerable introducida por el catalizador G. Las proporciones de conversión permanecen sensiblemente constantes, incluso después de 300 horas de funcionamiento para el catalizador G, mientras que la disminución de la actividad del catalizador H es muy grande.

EJEMPLO 5 -

10. Se procede a la preparación, por impregnación de nitrato de cobre, de 3 catalizadores I, J y K que contienen la misma cantidad de cobre pero empleando soportes de porosidades diferentes preparados con la misma alúmina pobre en sosa, de 150 m²/g de superficie activa. El catalizador I emplea nódulos como soporte y, una vez terminado, tiene una porosidad de 36 cm³/100 g en poros <0,1 μ; el catalizador J emplea también nódulos, pero, terminado, presenta una porosidad total de 57 cm³/100 g, de los cuales 12 cm³/100 g son de poros >0,1 μ; el catalizador K emplea extruidos muy porosos de 5 mm de diámetro y de 5 mm de longitud y, terminado, tiene una porosidad total de 85 cm³/100 g de los cuales 35 cm³/100 g son de poros >0,1 μ.

25. Estos catalizadores se ensayan del modo general descrito en los Ejemplos anteriores, por la oxidación de CO y de CH₄; las medidas de actividad (superficie S) se llevan a cabo como se ha dicho en el Ejemplo 2.

30. Las características de porosidad de los catalizadores y los resultados figuran en la tabla V

306757'

13--



siguiente, para catalizadores nuevos y catalizadores artificialmente envejecidos (65 horas a 800°C).

T A B L A V

Catalizador	Volumen poroso total cm ³ /100 g	Volumen > 0,1 μ	S nuevo CO	S enveje- cido CO	S nuevo CH ₄	S enve- jeci- do CH ₄
I	36	0	154	130	265	252
J	57	12	192	134	286	259
K	85	35	-	-	309	309

5. El aumento de actividad sigue el aumento de la porosidad en poros > 0,1 μ

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia nº PV. 957.308 de fecha 16 de diciembre de 15. 1.963 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se Solicita Patente de Invención por 20

306757



-14-

años en España: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CATALIZADORES DE OXIDACION"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª - Procedimiento de fabricación de catalizadores de oxidación, compuestos de óxido de cobre y de alúmina, que consiste en impregnar por soluciones de compuestos de cobre, granulados o aglomerados de alúmina de gran superficie activa, comprendida entre 100 y 400 m²/g. que contengan una cantidad de sosa valorada en Na₂O inferior a 0,1% y, con preferencia, inferior a 0,05% y cuya porosidad total sea superior a 60 cm³/100 g, de la cual por lo menos 10 cm³/100 g de poros tienen un diámetro superior a 0,1 μ.
10. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque los granulados de alúmina son nódulos que se obtienen en el nodulizador.
15. 3ª - Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aglomerados de alúmina se obtienen por extrusión.
20. 4ª - Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de impregnación es a base de nitrato cúprico.
25. 5ª - Procedimiento de fabricación de catalizadores de oxidación, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de quince hojas es-

306757

-15-



critas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 DIC. 1961

SOCIETE FRANCAISE DES PRODUITS FOUR CATALYSE

"PROCATALYSE"

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI