

373855



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B-01</u>
SUBCLASE <u>J</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMBINACION
DE CATALIZADOR SOBRE UN SOPORTE"
(Clase Internacional B01j)



La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una combinación de catalizador sobre soporte, según el cual un elemento catalíticamente activo es precipitado, ya sea como compuesto o en estado elemental, a partir de una solución acuosa de preferiblemente un compuesto complejo del elemento catalíticamente activo, sobre un material soporte suspendido en la solución, por disminución (mediante un agente de reducción) de la valencia de los iones del elemento a precipitar.

La solicitud de patente española nº. 352.710 describe un procedimiento según el cual unas partículas de uno o más elementos catalíticamente activos son depositadas sobre un material soporte finamente dividido, precipitando gradualmente un compuesto del elemento catalíticamente activo en una solución acuosa que contiene una sal del elemento catalíticamente activo y en la que está suspendido el material soporte, a tal velocidad que la velocidad a que el compuesto a precipitar es transportado hacia la superficie del soporte es lo suficientemente alta para evitar la formación de núcleos de precipitación en la solución, de manera que dicho compuesto es precipitado exclusivamente sobre el material soporte suspendido, en forma de compuesto insoluble.

Tanto dicha solicitud de patente holandesa como la solicitud de patente española nº. 371.523 describen además el método de preparación de los sistemas catalíticos antes mencionados. Indican que es posible aplicar a un material soporte térmicamente estable partículas catalíticamente activas mutuamente aisladas, que miden 50 unidades angstrom o menos, aumentando homogénea y gradualmente

373855



la concentración de ión hidroxilo en la solución. Por "homogéneamente" se entiende aquí que la concentración de ión hidroxilo no varía con el punto de la solución, ni siquiera si se consideran unidades de volumen arbitrariamente pequeñas; por "gradualmente" se entiende que el aumento de concentración de los iones hidroxilo en la solución, por unidad de tiempo, es menor que la velocidad a que el material a precipitar emigra desde la solución hasta la superficie del material soporte. Dado que las partículas catalíticamente activas no se aglomeran, la susceptibilidad a la sinterización a altas temperaturas de tratamiento o de aplicación es mucho menor que en el caso de los catalizadores preparados por otros métodos; dado que las partículas catalíticamente activas son extremadamente pequeñas, se obtiene un área superficial activa muy grande por unidad de volumen de catalizador, lo que puede ser atractivo en muchas aplicaciones industriales.

Además es posible (y esto es válido particularmente para las reacciones de oxidación) que la selectividad del sistema catalítico para ciertas reacciones esté afectada por las dimensiones de las partículas catalíticamente activas. Esto puede ser debido a diferentes causas. Por ejemplo, los átomos de las esquinas y bordes de las partículas catalíticas están unidos con un enlace más débil, de manera que su reactividad química puede ser mayor; también puede ser que haya un número mayor de moléculas reaccionantes unidas estéricamente a átomos de las esquinas y bordes, lo que puede originar otras reacciones. Cuando el tamaño de las partículas aumenta desde 30 a 50 unidades angstrom, disminuye considerablemente la fracción

373855



de átomos superficiales en las esquinas y bordes. Por tanto, se puede esperar que las partículas catalíticamente activas de tamaños menores que 30 unidades angstrom muestran una selectividad distinta, para ciertas reacciones, que la de las partículas de mayor tamaño. Es muy atractivo que el catalizador se pueda preparar de tal manera que se puedan depositar sobre el material soporte partículas extremadamente pequeñas, o partículas mayores de 50 unidades angstrom. Si se requieren partículas mayores que 50 unidades angstrom, es atractivo que el tamaño medio de partícula no se desvíe mucho de las 50 unidades angstrom, y que las desviaciones del tamaño de partícula sean lo menores posible. A causa de que de esta manera se obtendrá un área superficial específica catalíticamente activa del máximo tamaño.

El procedimiento descrito en las solicitudes de patente antes mencionadas, según el cual la precipitación tiene lugar en un intervalo de pH que está determinado por el producto de solubilidad de los hidróxidos u óxidos hidratados, no satisface las condiciones impuestas por un cierto número de sistemas catalíticos técnicamente importantes. Esto puede tener varias causas:

1. No hay intervalo de valores del pH en el que la solubilidad del compuesto a precipitar sea suficientemente baja. Son ejemplos los elementos molibdeno y osmio, que son fácilmente solubles dentro de un amplio intervalo de valores del pH, de manera que la precipitación por aumento gradual del pH no es muy factible.

2. También puede ser que el compuesto precipitado no se adhiera al material soporte suspendido. Esto pue-

373855



de ser debido a diversas causas, siendo las principales:

a) El compuesto a precipitar es depositado en una forma que no es unida por la superficie del material soporte. Esto sucede cuando se precipitan compuestos de cobre sobre sílice suspendida. Si se usa el método descrito, precipitan cristales muy grandes de compuestos básicos de cobre; las sales básicas de cobre no se adhieren al material soporte.

b) La precipitación tiene lugar a un valor del pH para el que el compuesto precipitado se adhiere mal al material soporte. Un ejemplo es el óxido férrico, que precipita a un pH menor que 2. En este intervalo de pH tanto las partículas de sílice como las de óxido férrico tienen carga positiva, de manera que el óxido férrico es repelido por la sílice.

El objeto de la presente invención es hallar un método por el que la concentración de compuestos poco solubles de elementos catalíticamente activos, en una forma que muestra buena adhesión a la superficie del soporte, pueda ser aumentada homogéneamente en una solución de estos compuestos, de manera distinta que por cambio gradual de la concentración de ión hidroxilo.

La solución de este problema se basa en el reconocimiento de que la precipitación puede tener lugar a un pH previamente fijado en un valor requerido para la precipitación y para una adhesión adecuada, si se hace uso de un método de precipitación conocido en el que se utiliza la diferencia de solubilidad que tienen los iones de los elementos a precipitar (en forma de complejo o no) en correspondencia con sus diferencias de valencia. Si se ha-

373855



ce uso de este fenómeno como método de precipitación, la aplicación del procedimiento según la invención requiere que la relación entre la velocidad a que el compuesto a precipitar emigra a la superficie del material soporte y la velocidad a que dicho compuesto es generado en la solución se ajuste de tal manera que la concentración del compuesto poco soluble en la solución no sobrepase el valor requerido para la formación de núcleos estables y aislados en la solución. En consecuencia, según el procedimiento de la invención (que será descrito en más detalle más adelante), se aplican de forma especial métodos de precipitación por sí mismos conocidos. Se pueden mencionar aquí precipitaciones conocidas tales como las de cobre, plata, molibdeno, wolframio, platino y osmio (como compuestos o como elementos) mediante agentes de reducción tales como hidrazina, hidroxilamina, formaldehído, glucosa, azúcar de caña o alcoholes polivalentes.

Para el procedimiento según la presente invención es esencial que, si las valencias de los iones del elemento a precipitar cambian a valores previamente fijados del pH y en presencia de un material soporte suspendido, esto debe tener lugar homogénea y gradualmente, y bajo condiciones controladas, para asegurar que precipiten partículas extremadamente pequeñas. Por "homogéneamente" se entiende aquí que la concentración de los iones de la valencia antigua y de la nueva no varía según el punto de la solución, ni siquiera si se consideran unidades de volumen arbitrariamente pequeñas; por "gradualmente" se entiende que el aumento de concentración, por unidad de tiempo, de iones de la antigua a la nueva valencia, es menor que la

373855



velocidad a que el compuesto a precipitar emigra desde la solución hasta la superficie del material soporte.

Por el procedimiento según la invención, se consigue esto si (con agitación tal que la concentración de 5 iones de la valencia antigua y de la nueva apenas dependa del punto de la solución) la cantidad de agente de reducción presente en la solución en cualquier momento, y la temperatura, o el cambio de temperatura con el tiempo, se controlan de tal manera que (con ajuste del pH a un valor 10 adecuado para la combinación del material soporte y el compuesto a precipitar) la precipitación de un compuesto no tenga lugar en la masa de la solución, sino sobre la superficie del soporte suspendido en la solución, y a una velocidad gradual.

15 Todo el agente reductor puede ser añadido a la solución al principio del procedimiento de precipitación, pero bajo ciertas condiciones es preferible inyectar en la solución cantidades controladas del agente reductor. Por "inyectar" se entiende aquí que el agente reductor y la so- 20 lución (suspensión) se ponen en contacto entre sí, sin que haya ninguna otra fase presente en las proximidades inmediatas. De esta manera se asegura una distribución extremadamente rápida del agente de reducción por toda la solución (suspensión) agitada, sin que haya tensiones superficiales que se opongan a la distribución, de manera que 25 los iones de diferentes valencias permanecen distribuidos homogéneamente durante un cambio gradual. Por "cantidades controladas" se entiende aquí que la cantidad de agente reductor inyectada por unidad de tiempo ha de ser 30 adaptada con precisión a las condiciones de reacción que

373855



1970

se requieren para obtener una masa catalítica de la estructura deseada, consistente en pequeñas partículas aisladas, catalíticamente activas, sobre un soporte. Conservando el principio básico de la invención, estas condiciones de reacción, tomadas en sentido absoluto, difieren de un elemento a otro.

Aunque en principio el procedimiento según la invención es sorprendentemente simple, las siguientes condiciones son esenciales para cualquier aplicación: 1) un material soporte suspendido en la solución; 2) intensa agitación de la solución; 3) elección adecuada del agente reductor; 4) suministro correcto y extremadamente uniforme del agente reductor; 5) condiciones de temperatura programadas; y 6) intervalo definido con precisión para los valores del pH de la solución.

Según la invención se requiere que la cantidad de iones metálicos reducidos, por unidad de volumen y por unidad de tiempo, generados durante la precipitación, permanezca limitada. Esto se consigue regulando la temperatura o la inyección de un agente rápidamente reductor, de tal manera que la concentración del compuesto reducido aumente en no más de 0,01 gramos por litro de suspensión por minuto. Se recalca que la concentración de compuesto reducido se refiere aquí a tanto los átomos aún disueltos como a los átomos ya precipitados sobre el material soporte. Para evitar sobresaturaciones locales se requiere que la concentración de compuesto reducido no se desvíe localmente de la concentración media más de 0,001 moléculas gramo por litro.

Las sustancias a que se puede aplicar con éxito

7.1.70

- 8 -

373855



al presente procedimiento, con reducción de la valencia de los iones metálicos a valores previamente fijados del pH, son, por ejemplo, cobre, wolframio, molibdeno y los metales nobles, incluyendo la plata.

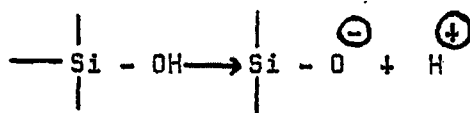
5 Si la precipitación se efectúa bajo condiciones controladas de temperatura, con un agente reductor ya presente en la solución, se pueden usar muchos agentes reductores orgánicos, más en particular aldehidos, monosacáridos tales como aldosas y cetosas, disacáridos tales como maltosa, lactosa y dextrosa, o alcoholes, ajustándose la temperatura a un valor comprendido entre 40 y 100°C. Otros compuestos que se pueden usar como agentes de reducción son la resorcina, pirogalol, ácido galotánico, ácido fórmico, ciclohexanona, ciclopropanoles e hidroquinona. El 15 cobre, paladio y platino, por ejemplo, pueden ser excelentemente tratados con un monosacárido tal como glucosa. Los compuestos muy fácilmente reducibles, tales como los de osmio hexavalente, pueden ser reducidos con éxito con un alcohol. El tiempo de reacción deseado se controla ajustando la temperatura de la solución (suspensión) agitada. Con 20 un agente reductor suave, tal como la glucosa, y en el intervalo de temperatura de 40 a 100°C, dicho tiempo puede variar desde un periodo prácticamente ilimitado hasta 10 min; a 50°C, el tiempo requerido es aproximadamente 72 horas. 25 ras.

Si se usan agentes rápidamente reductores, tales como hidrazina, hidroxilamina o compuestos de ellas, lo mejor es inyectarlos en la solución en cantidades controladas, a temperaturas de 0 a 100°C. Son ejemplos de este 30 procedimiento el cobre, plata, wolframio y molibdeno. Sin

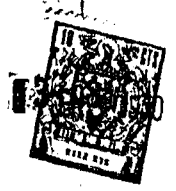


embargo, usualmente se puede elegir entre la reacción de un agente reductor presente en la solución, bajo condiciones controladas de temperatura, y la inyección de un agente reductor en cantidades controladas.

5 Para la adhesión adecuada de un ión metálico o átomo metálico precipitado, al soporte sílice, aplicable bastante universalmente, es muy adecuado el intervalo de pH de 6 a 8. A un pH mayor que 6, los grupos silanol de la superficie de la sílice hidratada empiezan a mostrar un
10 marcado grado de ionización, que tiene lugar según la reacción:



Los iones o conglomerados positivamente cargados de átomos precipitados están fuertemente unidos a tal superficie
15 negativamente cargada de sílice. Aunque la ionización de los grupos silanol en la superficie aumenta continuamente al aumentar los valores, del pH, hay un límite superior de valores del pH, por encima del cual ya no se pueden producir catalizadores adecuados. De hecho, a valores del pH
20 mayores que aproximadamente 8, la sílice se disuelve en magnitud apreciable. Luego, la sílice temperalmente disuelta precipita de nuevo con el componente catalíticamente activo, y encierra a este último en mayor o menor medida. En consecuencia, la parte accesible a los reaccionantes
25 tiene una actividad bastante baja. Con otros materiales soporte usuales, tales como Al_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 o arcillas, la carga superficial varía de manera similar con el pH de



la solución. Por tanto, la invención no está limitada al uso de SiO_2 como material soporte.

Según la invención, se usan como materiales de partida compuestos del elemento catalíticamente activo que sean solubles dentro de dicho intervalo de pH. Además de sales simples, en muchos casos se pueden usar con éxito complejos solubles en agua, tales como, por ejemplo, etilendiamina, etilentetramina, y especialmente complejos de tartrato y complejos amoniaco. Por ejemplo, el cobre bivalente forma un complejo soluble con iones tartrato a un valor del pH mayor que 6, preferiblemente de 7 a 8,5. Esta formación de complejo no es posible con el cobre monovalente. En consecuencia, precipitará óxido cuproso si se reduce un complejo de tartato cúprico a un valor del pH mayor que 6. Se puede usar como agente reductor un monosacárido tal como glucosa. A temperatura ambiente y a un valor del pH mayor que 6, preferiblemente de 7 a 8,5, no tendrá lugar ninguna reducción apreciable. Cuando la suspensión del material soporte en una solución de tartrato cúprico y glucosa es calentada a una temperatura mayor que 40°C , se inicia la reducción en la suspensión. También se han obtenido excelentes resultados inyectando una solución de sal de hidróxilamonio, tal como clorhidrato de hidroxilamina, en una suspensión del material soporte en una solución de tartrato cúprico, a un valor del pH mayor que 6 y a temperaturas de hasta 100°C .

También se pueden precipitar metales nobles, tal como paladio, por reducción de un complejo de tartrato. En este caso, la precipitación se puede efectuar a un pH mayor que 6, preferiblemente alrededor de 7, y a una temperatura

373855

13E



de hasta 100°C. A tal valor del pH la adhesión del paladio a un soporte de sílice es muy buena. A diferencia de los iones cobre, que solo son reducidos a la forma monovalente, el paladio es reducido al metal por la glucosa.

5 También se pueden usar complejos de amoniaco que sean solubles dentro del intervalo de pH antes mencionado, como lo son los de gran número de iones metálicos. Son ejemplos de tales iones metálicos los de plata, paladio y platino. Por reducción de los complejos con amoniaco
10 de iones de dichos metales, el metal puede ser precipitado de la solución. Un ejemplo típico es la preparación de un catalizador de platino por reducción con un monosacárido, tal como glucosa, a un valor del pH mayor que 5. El método de inyección puede ser usado también con éxito para la re-
15 ducción de complejos con amoniaco. A título de ejemplo se puede mencionar la preparación de un catalizador de plata por inyección de una solución de hidrazina, a un valor del pH aproximadamente igual a 5.

Aún otra variante del procedimiento según la
20 invención es la reducción de un oxácido, con lo que los iones metálicos se convierten en óxidos insolubles, estén o no hidratados. Un ejemplo de esta variante es el oxácido de molibdeno hexavalente. Este compuesto forma sales solubles del oxácido H_2MoO_4 con iones amonio o de metal
25 alcalino, en soluciones alcalinas. Si se reduce el valor del pH de tal solución de molibdato, precipita MoO_3 , siempre que la concentración inicial sea lo suficientemente alta. Sin embargo, dado que la solubilidad del MoO_3 es bastante alta, permanece en solución una cantidad relativa-
30 mente grande de molibdeno. Por nueva disminución de pH, la

373855



solubilidad del molibdeno vuelve a aumentar considerablemente. Por tanto, es difícil precipitar óxido de molibdeno sobre un material soporte variando el valor del pH. En contraste con el molibdeno hexavalente, el óxido de molibdeno tetravalente es poco soluble dentro de un amplio intervalo de valores del pH. Por tanto, el requisito de precipitación a un valor del pH previamente fijado, mayor que 6, puede cumplirse reduciendo el ión molibdato. La inyección de hidrazina a una suspensión del material soporte en una solución de molibdato conducirá a la precipitación requerida. Como norma, el dióxido de molibdeno dividido de forma extremadamente fina será rápidamente oxidado en el aire, a trióxido de molibdeno, que se usa en muchos procedimientos catalíticos.

La invención se ilustra mediante un cierto número de ejemplos en los que se describen con más detalle las condiciones de trabajo. Se señala expresamente que la realización del procedimiento según la invención no está limitada a las especificaciones dadas en dichos ejemplos, ni en lo que se refiere a los agentes reductores empleados no respecto a los elementos mencionados ni el material soporte usado.

EJEMPLO I

Preparación de catalizadores de cobre

Ejemplo Ia

Se juntaron una solución de 38,0 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 500 ml de agua y una solución de 44,5 g de tartrato potásico sódico, 90 g de hidrogenocarbonato sódico y 22,5 g de carbonato sódico en 500 ml de agua. La solución



de color azul oscuro resultante fué llevada hasta 1,5 litros, tras lo cual se suspendieron en ella 10 g de sílice "Aerosil 220 V" (fabricada por Degussa, área superficial específica 200 m²/g). Finalmente, se añadieron a esta suspensión 31,0 g de glucosa.

Se elevó la temperatura hasta 74°C en aproximadamente 6 horas, mientras se agitada a fondo la suspensión. La suspensión fué mantenida a esta temperatura durante 20 horas, durante el cual periodo el pH aumentó desde 8,0 a 8,3. Finalmente, la suspensión, que entretanto se había vuelto amarilla, fué enfriada hasta temperatura ambiente, con agitación. Se halló que la suspensión se podía filtrar muy fácilmente. El residuo de filtración tenía color ocre, y contenía una pequeña cantidad de un material naranja que se había depositado sobre la pared del recipiente de reacción de vidrio, durante el procedimiento de precipitación. El filtrado tenía un color verde claro, que era resultado del color amarillo de la glucosa parcialmente descompuesta, y de una muy pequeña cantidad de tartrato cúprico no reducido, azul.

Tras secar a 120°C, el espectro de difracción de rayos X indicó la presencia de óxido cuproso; el ensanchamiento de las reflexiones indicó la presencia de partículas de 110 unidades angstrom. Una investigación del precipitado seco al microscopio electrónico mostró que contenía muy pocas partículas de óxido cuproso de dimensiones mayores (aproximadamente 100 unidades angstrom). Estas partículas fuertemente aglomeradas, que causaron el ensanchamiento de las reflexiones de rayos X, eran las que se habían depositado sobre la pared de vidrio. El resto de la

373855



preparación consistía en el soporte, revestido homogéneamente con partículas extremadamente finas de óxido cuproso, que medían aproximadamente 20 unidades angstrom.

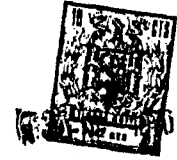
5

Ejemplo Ib

Se juntaron unas soluciones de 38,0 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 500 ml de agua, y de 44,5 g de tartrato de potásico sódico, 90 g de hidrogenocarbonato sódico y 22,5 g de carbonato sódico en 500 ml de agua. En la solución de color azul oscuro resultante, diluída a 1,5 litros, se suspendieron 10 g de sílice "Aerosil 200 V" (fabricada por Degussa, área superficial específica $200 \text{ m}^2/\text{g}$). El valor del pH de la suspensión fué 7,8. Después, una solución de 11,1 g de clorhidrato de hidroxilamina en 500 ml de agua, cuyo valor del pH había sido previamente ajustado a 7,0 con hidróxido sódico, fué inyectada, con agitación a fondo, en la suspensión a una temperatura de 35°C , en un periodo de 1,5 horas. Durante la inyección, el color de la suspensión cambió de azul, a través de verde, hasta amarillo. Cuando se acabó la inyección, la suspensión fué agitada durante otros 30 min, y luego fué separada por filtración. El precipitado solo se podía filtrar lentamente; tenía un color rojo amarillento.

Tras secar a 120°C , el espectro de difracción de rayos X indicó la presencia de óxido cuproso y una pequeña cantidad de óxido cúprico. Las reflexiones del óxido cuproso estaban ensanchadas; el ensanchamiento de las líneas indicó un tamaño de 110 unidades angstrom. Una investigación bajo el microscopio electrónico mostró que el soporte estaba homogéneamente revestido de partículas de

373855



óxido cuproso, con un tamaño medio de aproximadamente 70 unidades angstrom.

EJEMPLO II

5 Preparación de catalizadores de paladio

Se disolvieron 5 g de cloruro de paladio en 400 ml de agua. La solución se hizo turbia, debido a hidrólisis del paladio. Después se añadieron 11,9 g de tartrato potásico sódico, y la solución fué hervida hasta que fué
10 transparente. El valor del pH de la solución fué 7. En esta solución se suspendieron 2 g de sílice "Aerosil 200 V" (fabricada por Degussa, área superficial específica 200 m²/g), tras lo cual se añadieron 6 g de glucosa. La suspensión fué calentada a 90°C durante 4 horas, mientras se
15 agitaba a fondo; el Aerosil adoptó un color negro. El Aerosil cargado, que sedimentó rápidamente, fué después separado fácilmente por filtración y por lavado.

Tras secar a 120°C durante 20 horas, el espectro de difracción de rayos X indicó la presencia de paladio metálico. El ensanchamiento de las reflexiones de rayos X indicó un tamaño medio de partícula de aproximadamente 60 unidades angstrom.

EJEMPLO III

25 Preparación de un catalizador de platino

Se disolvieron 2,64 g de H₂PtCl₆.6H₂O en 2 litros de agua en los que se habían disuelto previamente 2 g de NH₃ y 86 g de NH₄NO₃. El precipitado amarillo formado de forma intermedia fué disuelto por calentamiento a
30 70°C durante 16 horas. El valor del pH de la resultante

373855



solución transparente e incolora fué 8,5. Tras haber sido
enfriada la solución hasta temperatura ambiente, se añadie-
ron 2 g de glucosa y 10 g de sílice "Aerosil 200 V" (fa-
bricada por Degussa, área superficial específica 200 m²/g).
5 Después se calentó la suspensión a una temperatura constan-
te de 70°C durante 150 horas, mientras se agitaba a fon-
do. El precipitado marrón fué separado por filtración; no
se pudo demostrar en el filtrado la presencia de platino.
Finalmente, el residuo de filtración fué secado a 120°C
10 durante 16 horas.

El espectro de difracción de rayos X mostró solo
unas pocas bandas fuertemente ensanchadas. No permitió sa-
car conclusiones respecto a la estructura del platino preci-
pitado. El ensanchamiento de las reflexiones indicó la pre-
15 sencia de partículas extremadamente pequeñas, de aproxima-
damente 10 unidades angstrom. También, en una investiga-
ción el microscopio electrónico, solo se pudieron distin-
guir partículas extremadamente pequeñas.

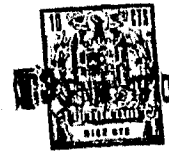
20

EJEMPLO IV

Preparación de un catalizador de plata

Se disolvieron 3,14 g de AgNO₃ en 2 litros de
una solución de amoniaco en la que se suspendieron sub-
siguientemente 10 g de "Aerosil 380" (fabricado por De-
25 gussa, área superficial específica 400 m²/g). Con agita-
ción a fondo a temperatura ambiente, se inyectaron en
esta suspensión 2 ml de una solución de hidrazina al 80%,
en un periodo de 40 min, durante el cual periodo el pH de
la suspensión permaneció dentro de los límites de 7,5 a
30 8,0. Al final de la inyección se halló que había tenido

373855



lugar una precipitación completa. El precipitado fué separado por filtración y lavado. El filtrado no contenía plata.

Tras secar a 120°C, el espectro de difracción de rayos X indicó la presencia de plata metálica. Por el ensanchamiento de las reflexiones se dedujo un tamaño de partícula de 160 unidades angstrom. Una fotografía al microscopio electrónico mostró que estaban presentes algunas partículas más grandes, de aproximadamente 500 unidades angstrom, además de muchas partículas pequeñas de aproximadamente 100 unidades angstrom.

La inyección de hidrazina a temperaturas mayores de hasta 100°C, produce menores dimensiones de las partículas de plata, y un precipitado que puede ser separado por filtración más fácilmente.

EJEMPLO V

Preparación de un catalizador de molibdeno

Se disolvieron 3 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 150 ml de agua; el pH de la solución, que originalmente era aproximadamente 6, fué ajustado a 8,7 con amoníaco. Se suspendió en esta solución 1 g de "Aerosil 130 V" (fabricado por Degussa, área superficial específica 175 m²/g). Se neutralizaron 3 g de hidrazina, en 50 ml de agua, con ácido acético, hasta que el valor del pH de la solución fué 8. Después se inyectó la solución de hidrazina en la suspensión de molibdato amónico, con agitación a fondo, tras lo cual la temperatura de la suspensión fué elevada lentamente, con agitación intensa. A aproximadamente 60°C, el Aerosil adoptó rápidamente un color marrón; a 100°C se ob-

373855



tuvo un precipitado marrón oscuro que sedimentó rápidamente. El precipitado se pudo filtrar rápidamente por filtración, y se secó a 120°C. La mezcla resultante contenía MoO_3 y MoO_2 , tal como fué probado por el espectro de difracción de rayos X, estando los óxidos de molibdeno homogéneamente distribuídos sobre la superficie del soporte.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 23 de Noviembre de 1968 bajo el nº. 68 16777, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación de una combinación de catalizador sobre un soporte, según el cual es precipitado un elemento catalíticamente activo, bien como un compuesto o al estado elemental, a partir de una solución acuosa de un compuesto preferiblemente complejo del elemento catalíticamente activo sobre un material de soporte suspendido en la solución, haciendo bajar -por medio de un agente de reducción- la valencia de los iones del elemento a precipitar, estando caracterizado este procedimiento porque -con tal agitación que la

373855



concentración de los iones de la valencia anterior y la nueva será escasamente una función de la situación en la solución- la cantidad de agente de reducción presente en la solución en cualquier momento y la temperatura o el cambio de temperatura con el tiempo, son controlados de tal manera que -con el ajuste del pH a un valor apropiado para la combinación del material de soporte y el compuesto a precipitar- se realiza la precipitación de un compuesto, no en la masa de la solución, sino en la superficie del soporte suspendido en la solución, y a un ritmo gradual.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el incremento de concentración del compuesto reducido no es superior a 0,01 moléculas gramo por litro de la suspensión, por minuto, y porque la desviación de la concentración media no es superior a 0,001 gramos mol por litro.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque agentes de reducción orgánicos, más particularmente aldehidos, aldosas, cetosas y alcoholes, están presentes en la solución a temperaturas comprendidas entre 40 y 100°C.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque hidrazina o hidroxilamina o compuestos de las mismas, utilizados como agentes de reducción, son inyectados en la solución, y en cantidades controladas, a temperaturas comprendidas entre 0 y 100°C.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza un complejo de tartrato, soluble en agua, del elemento catalíticamente activo.

6.- Procedimiento para la preparación de un cata-

373855



lizador de cobre según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 5, caracterizado porque se utiliza un complejo de tartrato, de cobre; porque el valor del pH en la solución es mayor que 6, preferiblemente de 7 a 8,5; porque está presente
5 como agente de reducción un monosacárido, tal como glucosa; y porque la temperatura es superior a 40°C.

7.- Procedimiento para la preparación de un catalizador de cobre según las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5, caracterizado porque se utiliza un complejo de tartrato,
10 de cobre; porque el valor del pH de la solución es mayor que 6, preferiblemente de 7, aproximadamente; porque es inyectada una sal de hidroxilamina como agente de reducción; y porque la temperatura es como máximo de 100°C.

8.- Procedimiento para la preparación de un catalizador de platino, según las reivindicaciones 1, 2, 3 y
15 5, caracterizado porque se utiliza un complejo de tartrato, de paladio; porque el valor del pH de la solución es mayor que 6, preferiblemente alrededor de 7; porque está presente como agente de reducción un monosacárido, tal como glucosa; y porque la temperatura es de 100°C, como máximo.
20

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza un complejo de amoníaco, soluble en agua, del elemento catalíticamente activo.

25 10.- Procedimiento para la preparación de un catalizador de platino según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 9, caracterizado porque se utiliza un complejo de amoníaco, de platino; porque el valor del pH de la solución es mayor que 8; porque está presente, como agente de reducción, un
30 monosacárido, tal como glucosa; y porque la temperatura es

373855



de aproximadamente 70°C.

11.- Procedimiento para la preparación de un catalizador de plata según las reivindicaciones 1, 2, 4 y 9, caracterizado porque se utiliza un complejo de amoníaco, de plata; porque el valor del pH de la solución es de aproximadamente 8; porque es inyectada hidrazina como agente de reducción; y porque la temperatura es de 100°C, como máximo.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza una sal soluble en agua de un oxíácido del elemento catalíticamente activo.

13.- Procedimiento para la preparación de un catalizador de molibdeno según las reivindicaciones 1 a 4 y 12, caracterizado porque se utiliza un oxíácido de molibdeno ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$); porque el valor del pH de la solución es mayor que 6; porque es inyectada hidrazina como agente de reducción; y porque la temperatura es de al menos 50°C.

14.- Procedimiento para la preparación de una combinación de catalizador sobre un soporte.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

373855



Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas
a máquina por una sólo cara.

Madrid, 13 ENE. 1970,

P. A.

Alberto ~~de~~ *[Handwritten Signature]*
Por Poder *[Handwritten Signature]*

373855

8.1.70

BPD/.