



1970

382178

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES
CARBURANTS ET LUBRIFIANTS.

RESIDENCIA: 1 & 4, Avenue de Bois-Préau,

92-RUEIL-MALMAISON (Hauts de Seine) FRANCIA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
UN CATALIZADOR".

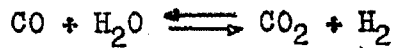
Prioridad: Patente francesa E.N.nº. 69/25.671 del 25-7-69

382178



1970

1 Este invento se refiere a un procedimiento de producción de hidrógeno a partir de óxido de carbono y agua, según la reacción de conversión siguiente:



5 Como esta reacción es exotérmica, el equilibrio está desplazado hacia la derecha cuando se disminuye la temperatura. Hasta la fecha, han sido utilizados dos tipos de catalizadores, unos a alta temperatura y otros a baja temperatura. Los primeros son poco activos a baja temperatura y, aunque relativamente baratos, presentan el inconveniente de garantizar solamente un grado limitado de conversión, debido a la desfavorable influencia de la temperatura sobre el equilibrio de la reacción. Los otros, activos a baja temperatura, son más costosos y más frágiles; en efecto, presentan el inconveniente de desactivarse en el caso de una elevación excesiva de la temperatura.

10 El invento tiene por objeto nuevos catalizadores de conversión de óxido de carbono en presencia de vapor de agua para la producción de hidrógeno, que poseen la ventaja de poder ser utilizados en un intervalo de temperatura mucho más amplio, en general de 150° a 450°C e incluso, para alguno de ellos, de 150° a 550°C.

15 Los catalizadores del invento están caracterizados porque comprenden por lo menos un óxido mixto de fórmula CuM_2O_4 , donde M representa un metal trivalente seleccionado entre el grupo formado por aluminio, cromo, manganeso, hierro y cobalto, presentando dicho óxido, por lo menos parcialmente, una estructura del tipo de espinela.

20 Presente a título de elemento activo, el cobre no se encuentra, como en los sistemas catalíticos utilizados

30

- 3 -
382178



1970

1 hasta ahora, en forma de óxido depositado sobre otras sus-
tancias o en mezcla con ellas, sino que está asociado a
2 otros elementos en forma de combinación química de compo-
sición y fórmula bien definidas. En efecto, se ha descu-
5 bierto de forma sorprendente que el cobre presentaba el
máximo de actividad y de estabilidad, frente a la reacción
de conversión del óxido de carbono, cuando formaba parte
de un compuesto químico definido, del tipo de espinela
y de fórmula general CuM_2O_4 , estando seleccionado M entre
10 los metales trivalentes: aluminio, cromo, manganeso, hie-
rro y cobalto.

15 El alcance del invento se extiende igualmente a
los catalizadores cuya fase activa está constituida por
un óxido mixto en el cual el cobre está asociado por lo
menos a dos de los metales trivalentes antes mencionados
y que presenta, por lo menos parcialmente, una estructura
del tipo de espinela. El alcance del invento se extiende
finalmente a los catalizadores cuya fase activa está cons-
tituida por un óxido mixto en el que el cobre y por lo me-
20 nos otro metal bivalente seleccionado entre magnesio, co-
balto y cadmio, están asociados por lo menos a uno de los
metales trivalentes antes mencionados, presentando dicho
óxido mixto, por lo menos parcialmente, una estructura del
tipo de espinela.

25 El contenido en espinela de la fase activa puede
ser determinado por difracción de rayos X. En efecto, las
espinelas son compuestos químicos oxigenados de composición
definida (estéquiométrica, casi sin defectos de red). Su
fase cristalográfica está netamente individualizada y es
30 fácil de caracterizar.



1970

382178

1 Por fase activa se entiende el conjunto de óxidos de los metales trivalentes y divalentes antes citados, comprendido el cobre, presentes en el catalizador.

5 Se ha observado que, para que los catalizadores presenten una actividad elevada y, sobre todo, una gran estabilidad en la reacción de conversión del óxido de carbono, es importante que el cobre ocupe los puntos de la malla cúbica de una espinela; ya sean los puntos tetraédricos, en el caso de una espinela normal o una parte de los puntos octaédricos, en el caso de una espinela invertida.

10 Por lo tanto, se tiene interés en que la fase activa presente el contenido más elevado posible en espinela. Los catalizadores preferidos serán por lo tanto aquellos cuya fase activa contenga más del 60 % en peso de espinela.

15 Los catalizadores del invento pueden ir sobre un soporte o no. En este último caso, las sustancias utilizables como soportes son, de forma general, todas las empleadas habitualmente en catálisis y, más especialmente, las que presentan una porosidad suficiente, correspondiente, de preferencia, a un volumen poroso total superior a 20 cm^3 por 100 g.

20 Por ejemplo, se utilizan las alúminas, las sílices, las sílice-alúminas, la magnesia, las sílices-magnesia, los aluminatos o el carburo de silicio.

25 El soporte puede consistir ventajosamente en bolas o extruidos de aluminio de unos 2 a 5 mm, presentando una superficie específica de 100 a 350 m^2 por gramo y un volumen poroso total de 40 a 65 cm^3 por 100 gramos.

30

382178



1970

1 El invento tiene igualmente por objeto los métodos de preparación de los catalizadores definidos anteriormente.

5 En efecto, se ha comprobado que todos los métodos de preparación de las espinelas no eran equivalentes y que las masas catalíticas obtenidas, por ejemplo, por fritado de los óxidos a alta temperatura eran menos activas que las obtenidas a temperatura media o baja.

10 Se sabe que es posible preparar mezclas de óxidos metálicos, utilizables a baja temperatura, coprecipitando los hidróxidos de los metales que se desea asociar, ya sea por adición de una sustancia química precipitante a una solución de sales de estos metales o por adición de una solución de este tipo a una solución de dicha sustancia
15 química precipitante y después descomponiendo la mezcla de hidróxidos obtenida. Uno de los inconvenientes de este método es que no permite obtener una mezcla de composición muy homogénea, como consecuencia de la dificultad de realizar una coprecipitación perfecta. Otro inconveniente reside en el hecho de que no se puede utilizar amoníaco como agente de precipitación en el caso en que los hidróxidos, como por ejemplo el hidróxido de cobre, son parcial o totalmente solubles en amoníaco y es necesario utilizar, por
20 ejemplo, sosa o carbonato sódico, lo que requiere un lavado muy cuidadoso de los hidróxidos, dado el efecto nocivo de la presencia de sodio sobre la actividad de los catalizadores.

25 Por esta razón, para la preparación de los catalizadores no soportados según el invento, se ha recurrido a métodos que utilizan un precursor que contiene los elemen-
30



1 tos metálicos en una proporción definida por la composi-
 ción de la fase espinela buscada o en una proporción pró-
 xima. Estos precursores pueden ser preparados agregando a
5 una solución cualquiera, conteniendo bajo una forma indi-
 ferente los iones metálicos a asociar, una sustancia geli-
 ficante o una sustancia complejante, que durante la calci-
 nación se descompone, preferiblemente, sin dejar residuo.
 El principio de la preparación consiste en fabricar una so-
 lución estable de los iones metálicos que se desea asociar
10 y eliminar el disolvente sin que se produzca precipitación
 de los iones metálicos, pasando por una sustancia extraor-
 dinariamente viscosa que se descompone térmicamente.

15 Para obtener un óxido mixto homogéneo, es importan-
 te evitar toda segregación de las especies metálicas en
 la solución y todo depósito de compuestos cristalizados;
 igualmente es importante obtener una viscosidad suficien-
 te de la solución con el fin de evitar toda separación
 posterior de los elementos durante la descomposición.

20 Para la fabricación del precursor, los elementos
 que se quiere asociar se trabajan en forma de sales solubles
 conteniendo uno o varios elementos descomponibles en las
 condiciones de preparación del óxido final: nitrato, ni-
 trito, sulfato, sulfito, hiposulfito, cloruro, clorato,
25 clorito, hipoclorito, perclorato, carbonato, formiato,
 acetato, propionato, metilato, etilato, isopropilato, pro-
 pilato u oxalato por ejemplo; igualmente puede tratarse
 de sales de un ácido que contiene uno de los elementos que
 se quiere asociar como, por ejemplo, cromato o dicromato,
 de un anhídrido, de un ácido o de un hidróxido en solución.

30 Las sales pueden estar disueltas tanto en una solu-

382178



1970

1 ción acuosa (neutra, básica o ácida) como en un líquido distinto del agua, por ejemplo un disolvente habitual.

5 Si se agrega a esta solución homogénea una sustancia gelificante, el producto obtenido tiene el aspecto de un gel perfectamente homogéneo y transparente. Este es descompuesto a continuación por el calor, a una temperatura superior a 200°C y preferiblemente comprendida entre 300 y 650°C. Los óxidos se obtienen en forma muy dividida.

10 Se debe precisar que la formación de gel es debida a una acción muy diferente de la utilizada en la práctica de la fabricación de catalizadores, por ejemplo, cuando se añade un gel de alúmina, de sílice o de otros hidróxidos metálicos, puros o en mezcla, a una solución que contiene otros elementos; en este último caso, en efecto, el agente gelificante permanece en el producto final en forma de óxidos combinados con otros óxidos o íntimamente asociado a ellos.

15 Según el invento, se entiende por sustancia gelificante toda sustancia que agregada a la solución de sales metálicas aumenta en proporciones notables la viscosidad de ésta. Estas sustancias pueden ser: las gomas, como por ejemplo la goma de tragacanto, la goma del Senegal, goma laca, goma Dammar, goma de algarroba, sustancias gelificantes o espesantes como, por ejemplo el ácido algínico y los alginatos, los alcoholes polivinílicos, resinas de urea-formol, polímeros carboxivinílicos, óxido de polietileno, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, poliglicoles, polimetacrilatos, polietanolaminas, ceras de óxidos o también las colas. La elección de la sustancia gelificante depende de su estabilidad en presencia de los iones presen-

20

25

30

382178



1970

1
5
10
15
20
25
30

tes en la solución; la goma del Senegal y la goma de tragacanto danlos mejores resultados.

Si a una solución que contiene los elementos metálicos a asociar se agrega una sustancia complejante descomponible por el calor, dicha sustancia, seleccionada entre los poliácidos carboxílicos, ácidos-alcoholes, ácidos-aminas, cetoácidos o sus sales, debe ser utilizada a una concentración inferior a 0,1 y, preferiblemente, comprendida entre 0,002 y 0,1 equivalentes-gramo por equivalente-gramo de metal a complejar.

Se utiliza ventajosamente el ácido tartárico o el ácido cítrico.

La solución así constituida se evapora hasta la obtención de un líquido homogéneo muy viscoso o de un sólido amorfo, que a continuación se descompone por el calor, a una temperatura superior a 200°C y preferiblemente comprendida entre 300° y 660°C.

En todos los casos, la descomposición del precursor en óxido puede hacerse directamente o después de secado. En este caso, el secado puede tener lugar a vacío, bajo presión reducida o a una presión cualquiera, en presencia de aire o de cualquier gas. La descomposición propiamente dicha se realiza, según el caso, en atmósfera de aire o en atmósfera reductora, oxidante o neutra.

Para la preparación de un catalizador soportado, según el invento, generalmente se utiliza la impregnación de un soporte como los indicados más arriba, siguiendo un método que conduce a la formación sobre el soporte de una fase de espinela en cantidad apropiada, a partir de un precursor de óxido mixto que contiene los elementos metáli-

382178



1970

1 cos a asociar en una proporción definida por la composición
de la fase de espinela deseada o en una proporción próxima.

5 El precursor de óxido mixto se obtiene a su vez
por uno de los métodos descritos con anterioridad para la
preparación de catalizadores no soportados.

10 En cada caso, se puede operar según dos procedi-
mientos diferentes: por una parte, se puede agregar una
sustancia gelificante o una sustancia complejante a una so-
lución de compuestos de los metales a asociar, con el fin
de formar el precursor, mediante el cual se impregna el
soporte.

15 Por otra parte, se puede depositar la sustancia
gelificante o la sustancia complejante mediante una primera
impregnación del soporte y, después de secado de este últi-
mo, impregnarle con una solución de compuestos de los meta-
les a asociar.

20 El precursor de óxido mixto así depositado sobre
soporte es descompuesto a continuación por el calor en las
condiciones indicadas.

25 El invento tiene finalmente por objeto un procedi-
miento de producción de hidrógeno a partir de óxido de car-
bono y agua, caracterizado por utilizar como catalizador
una de las composiciones que han sido descritas.

30 Dada la gran estabilidad y la elevada actividad de
estas composiciones catalíticas, se observó que era posi-
ble utilizarlas en una amplia gama de temperaturas, compren-
dida, por ejemplo, entre 150° y 450°C e incluso, para las
que contienen más de dos elementos metálicos, entre 150°
y 550°C.

382178



1 Los ejemplos siguientes se dan a título ilustra-
tivo y de ninguna forma deben considerarse limitativos del
alcance del invento.

5 Los ejemplos 1A, 1B, 5A y 9A se dan a título com-
parativo.

En todos los ejemplos, la actividad de los cata-
lizadores es medida de la forma siguiente:

10 Se hace pasar sobre el catalizador colocado en
un horno tubular de 20 mm de diámetro, mantenido a una tem-
peratura constante y bajo la presión atmosférica, una mez-
cla gaseosa constituida por 20 % en volumen de óxido de
carbono y 80 % en volumen de hidrógeno, así como vapor de
agua en una relación volumétrica (vapor de agua/gas a la
entrada) igual a 1.

15 La velocidad volumétrica horaria (volumen de car-
ga por volumen de catalizador y por hora) está fijada, sal-
vo indicación en contrario, en 2000 litros/litro/hora.

Del análisis del gas a la salida del reactor, se
deducen los porcentajes de óxido de carbono convertido:

20

$$\text{Conversión \%} = \frac{\text{moles de CO a la entrada} - \text{moles de CO a la salida}}{\text{moles de CO a la entrada}}$$

Los ejemplos 1 a 9 ilustran la preparación y el
empleo de los catalizadores no soportados.

25 EJEMPLO 1

Se mezclan íntimamente 100 g de CrO_3 y 55,3 g de
 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ y después se disuelven en 200 ml de agua. A
la solución resultante se añade lentamente y con agitación
constante, 50 g de goma de tragacanto, con objeto de formar
30 un gel homogéneo y de gran viscosidad.



1 Después de secar a 120°C, el producto se trata
durante 1 hora y 30 minutos a 450°C en aire. El análisis
con rayos X indica que se ha preparado la fase de espinela
CuCr₂O₄ prácticamente pura. El producto es tratado a con-
5 tinuación durante 1 hora a 400°C, en una corriente gaseosa
constituida por 98 % de nitrógeno y 2 % de hidrógeno y des-
pués se pone en forma de pastillas de 5 mm de diámetro.

EJEMPLO 1A

10 Se funden en su agua de cristalización 120,8 g de
Cu(NO₃)₂·3H₂O y 400,1 g de Cr(NO₃)₃·9H₂O y después se cal-
cinan durante 1 hora y 30 minutos a 450°C en aire. El aná-
lisis con rayos X indica que la muestra preparada está cons-
tituida esencialmente por Cr₂O₃ y CuO y un poco de CuCr₂O₄.
El producto es tratado a continuación durante 1 hora a
15 300°C en una corriente gaseosa compuesta por 98 % de nitró-
geno y 2 % de hidrógeno y después se pone en forma de pas-
tillas de 5 mm de diámetro.

EJEMPLO 1B

20 Se calcinan 120,8 g de Cu(NO₃)₂·3H₂O a 450°C du-
rante 1 hora y 30 minutos, en aire (de esta forma se ob-
tiene CuO), después se tratan durante 1 hora y 30 minutos a
300°C en la misma corriente gaseosa que en el Ejemplo 1
y finalmente se pone en forma de pastillas de 5 mm.

EJEMPLO 2

25 Se mezclan cuidadosamente 404 g de Fe(NO₃)₃·9H₂O
y 55,25 g de CuCO₃·Cu(OH)₂; después se añaden 300 ml de
agua. Se calienta a 80°C y, una vez terminado el despren-
dimiento de CO₂, se añaden lentamente, agitando constante
y vigorosamente la solución, 60 g de goma de tragacanto.

30 El producto gelificado así obtenido se trata des-



382178

1 pués a 450°C en aire, durante 2 horas. El análisis con rayos X indica que se ha obtenido la fase CuFe_2O_4 prácticamente pura.

5 Después de un tratamiento de 1 hora y 30 minutos a 400°C, en una corriente gaseosa de composición $\text{N}_2 = 98 \%$, $\text{H}_2 = 2 \%$, el producto se pone en forma de pastillas de 5 mm de diámetro y 5 mm de altura.

EJEMPLO 3

10 Se mezclan cuidadosamente 375,1 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 55,25 g de $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ y después se añaden 300 ml de agua. Se calienta a 80°C y, una vez que ha terminado el desprendimiento gaseoso, se añaden lentamente, con agitación constante e intensa, 60 g de goma de tragacanto a la solución.

15 El producto deshidratado es descompuesto en aire a 650°C durante 2 horas. Se obtiene así la fase CuAl_2O_4 .

EJEMPLO 4

20 Se mezclan cuidadosamente 404 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 100 g de CrO_3 y 110,5 g de $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ y después se añaden 500 ml de agua. Se calienta a 80°C hasta disolución completa y a la solución se añaden lentamente y agitando fuertemente, 100 g de goma de tragacanto.

25 El producto viscoso así obtenido se calienta después a 450°C durante 1 hora y 30 minutos. El análisis con rayos X indica la existencia de la fase $\text{CuFe}_2\text{O}_4 - \text{CuCr}_2\text{O}_4$. Después de un tratamiento de 1 hora y 30 minutos a 400°C, en corriente gaseosa de composición $\text{N}_2 = 98 \%$, $\text{H}_2 = 2 \%$, el producto se pone en forma de cilindros de 5 mm de diámetro y 5 mm de altura.

30 El comportamiento de los catalizadores de los Ejem-



JUL. 1970

382178

1 plos 1 a 4 se encuentra en la Tabla I.

TABLA I

Ej.	Temperatura °C	Conversión CO %		
		Después de 1 hora	Después de 10 horas	Después de 100 horas
5 1	220	97	95	94
1A	220	88	74	60
1B	220	87	60	30
2	220	93	92	90
3	240	91	90	89
10 4	220	97	95	94

15 Los catalizadores de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 fueron tratados durante 24 horas a 420°C en una corriente gaseosa de composición: H₂ = 4 %, nitrógeno = 96 % y después fueron utilizados en las mismas condiciones anteriores; su pérdida de actividad después de estas 24 horas para la reacción de conversión de óxido de carbono es inferior al 2 %.

EJEMPLO 5

20 En 150 ml de una solución acuosa que contiene 100 g de anhídrido crómico, CrO₃, se disuelven 49,8 g de carbonato de cobre, CuCO₃·Cu(OH)₂, y 8,6 g de carbonato de cadmio, CdCO₃. A la solución obtenida se añaden lentamente y con agitación constante 20 g de goma de tragacanto, con objeto de formar un gel homogéneo de viscosidad elevada.

EJEMPLO 5A

25 Se repite el Ejemplo 5, sin agregar la goma de tragacanto.

EJEMPLO 6

30 En 150 ml de una solución acuosa que contiene 80 g de anhídrido crómico, CrO₃, y 75 g de nitrato de aluminio,

382178



UL 1970

1 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se disuelven 49,8 g de carbonato de cobre, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ y 4,2 g de carbonato magnésico, MgCO_3 .

5 A la solución resultante se añaden lentamente y con agitación constante 40 g de goma del Senegal, para formar un gel homogéneo de gran viscosidad.

EJEMPLO 7

10 En 150 ml de una solución acuosa que contiene 100 g de anhídrido crómico, CrO_3 , se disuelven sucesivamente 49,8 g de carbonato de cobre, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ y 4,7 g de hidróxido de cobalto.

A la solución resultante, se añaden lentamente y con agitación constante, 40 g de goma de tragacanto para obtener un gel homogéneo de gran viscosidad.

EJEMPLO 8

15 En 170 ml de una solución acuosa que contiene 60 g de anhídrido crómico, CrO_3 , y 80,8 g de nitrato de hierro, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se disuelven 49,8 g de carbonato de cobre, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ y 8,6 g de carbonato de cadmio, CdCO_3 .

20 A la solución resultante, se añaden lentamente y con agitación constante 40 g de goma del Senegal.

25 Los productos preparados en los Ejemplos 5 a 8, a título de precursores de catalizadores, son sometidos a un secado de 4 horas a 120°C y después son descompuestos en corriente de aire a 550°C , durante 4 horas. Los polvos obtenidos se ponen en forma de pastillas de 3 mm de diámetro y 3 mm de altura y después se tratan a 300°C durante 12 horas con una mezcla gaseosa que contiene 97 % en volumen de nitrógeno y 3 % en volumen de hidrógeno.

30 La Tabla II contiene el comportamiento de los catalizadores preparados en los Ejemplos 5 a 8, al cabo de 2 ho-

382178



1970

1 ras y de 100 horas, a las temperaturas indicadas. La ter-
 5 cera columna de resultados ($T = 220^{\circ}\text{C}$) da el comportamien-
 to de los mismos catalizadores, después de un tratamiento
 de 24 horas a 550°C , en una corriente gaseosa de la si-
 guiente composición: hidrógeno, 4 % en volumen, nitrógeno,
 96 % en volumen. Igualmente contiene los porcentajes de es-
 pinela contenidos en su fase activa, determinados por aná-
 lisis con rayos X, así como una indicación de su estabili-
 10 dad medida por el porcentaje en peso de cobre que pasa a
 solución cuando se trata una muestra de catalizador con
 ácido nítrico de densidad 1,38, durante 5 horas a 30°C .

TABLA II

Ej.	% en peso de espine la en la fase activa	% de pérdida de cobre	Conversión CO %					
			T = 220°C		T = 400°C		T = 220°C	
			Después de 2 h.	Después de 100h.	Después de 2h.	Después de 100h.	Después de 2h.	Después de 100h.
5	96	5	95	92	91	87	93	90
5A	40	65	92	88	84	49	21	17
6	95	5	94	90	91	86	92	88
7	96	4	95	92	91	85	93	90
8	94	7	93	90	91	87	91	88

Los Ejemplos 9 a 12 ilustran la preparación y el empleo de los catalizadores soportados.

EJEMPLO 9

A 150 ml de una solución acuosa que contiene 100 g de anhídrido crómico, CrO_3 , y 55,2 g de carbonato de cobre, $\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$, se añaden 6 g de ácido cítrico.

Con el ácido de esta solución, se impregnan en dos veces, con secado intermedio, unas bolas de alúmina de granulometría 2 a 5 mm, con un volumen poroso total de 50 cm^3 por



1

100 g y una superficie específica de 350 m²/g.

Después de secas, las bolas impregnadas son tratadas en aire a 550°C durante 4 horas.

El catalizador es probado a una VVH de 1500 horas⁻¹.

5

EJEMPLO 9A

Se repite el Ejemplo 9, sin agregar ácido cítrico a la solución.

El catalizador se obtiene después de una calcinación de 4 horas a 450°C.

10

Se ensaya en las mismas condiciones que en el Ejemplo 9.

EJEMPLO 10

15

En 170 ml de una solución acuosa que contiene 80 g de anhídrido crómico y 50,2 g de nitrato de manganeso, Mn(NO₃)₂·4H₂O, se disuelven 49,8 g de carbonato de cobre, CuCO₃·Cu(OH)₂ y 6,4 g de óxido de cadmio, CdO, y después 8 g de ácido tartárico.

20

Mediante la solución resultante se impregnan unas bolas de alúmina de granulometría 2 a 5 mm, con un volumen poroso total de 70 cm³ por 100 g, de los cuales 20 cm³ son de volumen macroporoso.

Después de secas, las bolas son tratadas en aire a 550°C durante 4 horas.

EJEMPLO 11

25

En 200 ml de agua a 80°C, se disuelven 375,1 g de nitrato de aluminio, Al(NO₃)₃·9H₂O y 55,25 g de carbonato de cobre, CuCO₃·Cu(OH)₂.

Después de la disolución, se añaden 6 g de goma de tragacanto.

30

Mediante esta solución, mantenida a 80°C, se im-



382178

1 pregnan en dos veces, con secado intermedio, unos extruí-
dos de sílice con un volumen poroso de 50 cm³ por 100 g.

La calcinación se realiza a continuación a 550°C
en corriente de aire, durante 4 horas.

5

EJEMPLO 12

En 100 ml de agua, se disuelven a 80°C:

- 225 g de nitrato de aluminio, Al(NO₃)₃·9H₂O
- 161,6 g de nitrato de hierro, Fe(NO₃)₃·9H₂O y
- 55,2 g de carbonato de cobre, CuCO₃·Cu(OH)₂.

10

Después de la disolución total, se agregan 10 g
de ácido cítrico.

Mediante esta solución, se impregnan en dos veces,
con secado intermedio, unas bolas de carburo de silicio de
granulometría 2 a 5 mm y con un volumen poroso total de
15 45 cm³ por 100 g.

Las bolas impregnadas se tratan en aire a 550°C
durante 4 horas.

La Tabla III indica las características de los ca-
talizadores obtenidos en los Ejemplos 9 a 12:

20

- Porcentaje en peso de fase activa y de soporte
- Porcentaje en peso de espinela en la fase activa
- Pérdida de cobre, después de un tratamiento de 5 horas a
30°C con ácido nítrico de densidad 1,38.

25

Igualmente indica el comportamiento de los catali-
zadores a diversas temperaturas (220°C y 400°C). La tercera
columna de resultados (T = 220°C) da el comportamiento de
los catalizadores después de un tratamiento de 24 horas a
550°C, en una corriente gaseosa de la siguiente composición:
hidrógeno, 4 % en volumen; nitrógeno, 96 % en volumen.

30

382178

- 2



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento de preparación de un catalizador a utilizar en la producción de hidrógeno a partir de óxido de carbono y agua, cuyo catalizador comprende una fase activa constituida por un óxido mixto que presenta, por lo menos en el 60% de su peso, una estructura del tipo de espinela y formada entre el cobre y por lo menos un metal trivalente seleccionado entre el grupo formado por aluminio, cromo, manganeso, hierro y cobalto, caracterizándose además el procedimiento porque comprende la adición a una solución de compuestos de los metales a asociar de una sustancia gelificante descomponible por el calor, con objeto de obtener un gel homogéneo y transparente y la descomposición térmica del gel obtenido, a una temperatura superior a 200°C.

5

10

15

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la fase activa del catalizador está constituida por un óxido mixto formado entre el cobre y por lo menos otro metal bivalente seleccionado entre el grupo formado por magnesio, cobalto y cadmio y por lo menos un metal trivalente seleccionado entre el grupo formado por aluminio, cromo, manganeso, hierro y cobalto, caracterizándose además el procedimiento porque la sustancia gelificante utilizada está seleccionada entre el grupo formado por goma de tragacanto y goma del Senegal.

20

25

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque comprende la adición a una solución de compuestos de los metales a asociar de una sustancia orgánica complejante descomponible por el calor, a concentración correspondiente como máximo a 0,1 equivalentes

30



1 tes por equivalente de metal a complejar,
- evaporación del disolvente llevada hasta la obtención
de un líquido muy viscoso o de un sólido amorfo y
- descomposición térmica del producto obtenido, a una tem-
5 peratura superior a 200°C.

4. Un procedimiento según la reivindicación
3, caracterizado porque la sustancia complejante utilizada
está seleccionada entre el grupo formado por ácido cítrico
y ácido tartárico.

10 5. Un procedimiento según la reivindicación
1, en el cual el citado catalizador comprende un soporte
seleccionado entre el grupo formado por alúmina, sílice,
sílices-alúminas, magnesia, sílices-magnesia, aluminatos
y carburo de silicio, caracterizándose además el procedi-
15 miento por impregnar el soporte con una solución de com-
puestos de los metales a asociar a la que se ha agregado
una sustancia seleccionada entre el grupo formado por las
sustancias gelificantes y las sustancias complejantes des-
componibles por el calor, evaporar el disolvente y des-
20 componer térmicamente el producto depositado, a una tem-
peratura superior a 200°C.

6. Un procedimiento según la reivindicación
5, caracterizado porque comprende una primera impregnación
del soporte mediante una sustancia seleccionada entre el
25 grupo formado por sustancias gelificantes y sustancias
complejantes descomponibles por el calor, y después una
segunda impregnación mediante una solución de compuestos
de los metales a asociar, evaporación del disolvente y des-
composición térmica del producto depositado, a una tempera-
30 tura superior a 200°C.

Handwritten signature or initials.



382178

1

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR".

5

Dofo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de veintiuna páginas mecanografiadas.

Madrid, 24 de Julio de 1970

BERNARDO UNGRIA
P.P.

10

15

20

25

30