



-9040197-

BOIS

P A T E N T E

426163

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE OXIDACION Y SU SOPORTE", a favor de la sociedad anóni-
ma francesa SOCIETE LYONNAISE DES APPLICATIONS CATALYTI-
QUES, residente en 105-121, avenue du 8 mai 1945, 69 Ri-
llieux la Pape, Francia.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un catalizador de oxidación y su soporte, o soportes, destinado más específicamente a la oxidación total de hidrocarburos, tales como el propano, el butano y homólogos, el cual es particularmente conveniente para la realización de masas catalíticas para aparatos de calefacción.

5. Generalmente, las masas catalíticas o de contacto de los aparatos de calefacción que emplean la catálisis de hidrocarburos tienen su fase activa constituida por dos meta-
10. les nobles del grupo 8 de la clasificación periódica de los



- elementos, siendo el platino el elemento más corrientemente utilizado, prácticamente el único en uso. Este catalizador cuya actividad catalítica es muy grande, presenta, sin embargo, algunos inconvenientes. A pesar de las escasas cantidades que generalmente son empleadas, su elevado costo hace que aumente considerablemente el precio de costo de las masas de contacto; por otra parte, es conocida la gran sensibilidad de este catalizador a toda clase de venenos y al ensuciamiento debido generalmente a los depósitos de carbono, estos últimos se forman rápidamente si el soporte del catalizador contiene óxido de hierro y si el gas que debe ser oxidado contiene grandes proporciones de hidrocarburos etilénicos.
- 5.
- 10.

- La nueva composición catalítica de que aquí se trata y que es objeto de la presente patente, palió en gran parte estos inconvenientes y está constituida fundamentalmente a partir de óxidos semiconductores. Son conocidas las ventajas que presentan generalmente los catalizadores de óxidos frente a los catalizadores de metales reducidos. Su estabilidad térmica es mayor, son menos sensibles a los venenos y al ensuciamiento y su precio de costo es generalmente reducido, por lo menos muy inferior al precio de costo de los catalizadores a base de metales de la familia del platino, principalmente el rodio, el paladio y el iridio.
- 15.
- 20.

- Los catalizadores de oxidación de hidrocarburos distintos de los de la familia del platino y que son susceptibles de resultar enteramente satisfactorios en la técnica del calentamiento por catálisis, no han sido prácticamente nunca objeto de estudio. Los pocos trabajos que se han efec-
- 25.



5. tuado hasta ahora en este terreno conducen a técnicas complejas y poco explotables, como por ejemplo la técnica que se describe en la patente francesa 1 466 195 de fecha 31 de enero 1966, que es poco más o menos semejante a la patente inglesa nº 862 771.

10. La composición catalítica que es objeto de la presente patente y que, como ya se ha indicado, está constituida principalmente a partir de óxidos semiconductores, se caracteriza por contener por lo menos dos óxidos catalizadores procedentes de elementos de los grupos 6, 7, 8 de la clasificación periódica de los elementos y más específicamente de los grupos 6 y 8, siendo particularmente apropiados los elementos cromo y cobalto.

15. Los óxidos catalizadores correspondientes a los mencionados elementos poseen una actividad catalítica importante, tanto más cuando se completan por ser apropiadamente elegidos y mezclados en un sistema de cocrystalización particularmente homogéneo. Sin embargo, ciertas condiciones de explotación de los aparatos de calefacción provocan que en
20. algunos casos la actividad catalítica de los catalizadores de óxidos procedentes de elementos correspondientes a los grupos indicados necesiten alguna sobreactivación. Las condiciones particulares de explotación pueden ser el poner en condiciones de funcionamiento la masa de contacto y el funcionamiento de esta masa en un régimen de alimentación con
25. gas combustible; estas dos condiciones dependen esencialmente del factor temperatura. Es de gran interés que la temperatura a la que se inicia la reacción catalítica sea lo más moderada posible, con lo que se limita el tiempo nece-



sario para poner la masa de contacto en condiciones de funcionamiento y se mejora el funcionamiento de la masa de contacto a bajo régimen.

5. Para dicho fin se recurre a una activación de los óxidos catalizadores, la cual se realiza mediante la introducción en el medio activo de un catalizador de oxidación todavía más activo, el cual puede haber sido elaborado a partir de un metal o de un grupo de metales de la familia del platino, siendo este último el más eficaz. Esta operación de activación necesita cantidades de metal o de metales nobles relativamente reducidas con respecto a la masa activa total y muy inferiores a las cantidades necesarias cuando el metal o los metales nobles son los únicos constituyentes de la masa activa.

15. Este tipo de catalizador es capaz de oxidar hasta el último término de la reacción un gran número de compuestos orgánicos, como los hidrocarburos en general. Para la dispersión de este catalizador puede convenir un soporte como el amianto en todas sus formas, el silicio, el aluminio, 20. o todo otro compuesto refractario, así como las telas metálicas, los metales porosos, etc., pudiendo convenir todos los materiales en fibras o en aglomerados inertes a las temperaturas de trabajo de la composición catalítica.

25. El silicio, dadas sus cualidades, está particularmente indicado como soporte. Puede, pues, utilizarse el silicio en forma de fibras amontonadas en desorden o dispuestas en capas y recibir el catalizador conforme a las indicaciones de la patente francesa nº 1 505 615, de la que la presente patente es una continuación y un complemento.



Para ilustrar el invento y a título de ejemplo, se expondrá una composición catalítica tipo no limitativa en cuanto a sus componentes y sus proporciones.

5. Dos elementos de los grupos 6 y 8 de la clasificación periódica son particularmente aptos para constituir una masa activa a partir de óxidos catalizadores: el cromo y el cobalto, actuando en este caso el platino como elemento de activación adecuado. Las sales solubles y descomponibles por el calor de estos tres elementos se ponen en solución común,
10. luego se depositan sobre la fibra de silicio según la técnica de la patente francesa nº 1505 615.

15. La calcinación bien llevada a cabo da lugar a los productos finales siguientes: espuma de platino, óxido de cromo Cr^{3+} , óxidos de cobalto Co^{2+} y Co^{3+} , en un todo perfectamente homogéneo en un sistema de cocrystalización.

20. Es ventajoso introducir en la masa activa un inhibidor de recristalización o promotor textural que esté principalmente destinado a estabilizar el platino reducido en su forma cristalina más activa. El promotor puede ser un óxido refractario obtenido con ocasión del tratamiento térmico de las sales depositadas en los soportes, previa mezcla de la sal del elemento que constituye la base del promotor con las otras sales en disolución común. El elemento que constituye el óxido promotor se elegirá preferentemente entre
25. los elementos con fuerte densidad electrónica y cuyo óxido correspondiente tenga un punto de fusión netamente superior al del elemento activo que debe ser estabilizado.

Habiéndose definido apropiadamente las proporciones de los elementos de base que entran en la composición analí-

- 9 MAY 1974

5. tica, se obtienen rendimientos próximos a la unidad para una velocidad especial horaria del orden de 125 para el el butano por ejemplo; es decir, que en una hora pasan 125 volúmenes de butano sobre un volumen de catalizador y su soporte, estando definido en este caso el volumen de la masa de contacto por $\frac{M}{da}$ (siendo da la densidad aparente de la masa de contacto y M su masa).

Las razones: constituyentes catalíticos/masa de butano oxidada en una hora pueden ser:

10. - Co O + Co₂ O₃ : 42,5 . 10⁻⁴
- Cr₂O₃ : 44 . 10⁻⁴
- Pt : 12 . 10⁻⁴
- Promotor : 12 . 10⁻⁴

15. Está claro que el invento no se limita a las mencionadas proporciones y que éstas pueden estar condicionadas por la naturaleza del soporte.

20. Otra técnica de aplicación del catalizador mixto, que reviste también gran interés, consiste en utilizar dos soportes. El primer soporte sirve para dispersar la masa activa y el segundo, para poner en condiciones de explotación la masa activa sobre su primer soporte, pudiéndose elegir el primer soporte de modo que estabilice los óxidos catalizadores, principalmente mediante una disminución de la velocidad de la recristalización debida a la temperatura de trabajo de la masa de contacto. El primer soporte está constituido por un polvo de óxido refractario que puede ser SiO₂, Al₂O₃, MgO, ThO₂..., pero que preferentemente consistirá en un óxido refractario dotado de una gran superficie específica, por ejemplo alúmina.

25.



- 9 MAYO 1974

5. La patente francesa 1 367 925 recurre a una preparación catalítica a base de alúmina. Pero, como se dice en la patente, esta preparación emplea como catalizador exclusivamente metales de la familia del platino. Presenta, por tanto, todos los inconvenientes que hemos mencionado antes inherentes a los catalizadores de la familia del platino.

10. El tipo de aluminio que conviene particularmente a la elaboración de la masa activa que es objeto de esta patente se definirá por la importancia de los granos y la superficie específica. Resulta perfectamente conveniente un aluminio cuya granulometría se caracteriza por granos de diámetro comprendido entre 0,1 y 30 micrones, preferiblemente sin sobrepasar los veintes micrones, y cuya superficie específica B.E.T está comprendida entre 70 y 350 M²/g, preferiblemente entre 150 y 250 M²/g.

20. Hay que tener en cuenta que una superficie específica demasiado grande denota generalmente la presencia de poros abiertos con diámetros de abertura muy pequeños, lo que, como es sabido, presenta el inconveniente de ser absolutamente inútil o incluso poco recomendable en catálisis de contacto. Los diámetros de poros demasiado estrechos producen fenómenos de estancamiento gaseoso debidos a la absorción irreversible de los gases en las condiciones de funcionamiento de la masa catalítica.

25. Los catalizadores de óxidos y el elemento activador, en este caso el platino, depositados sobre el aluminio permiten obtener un polvo particularmente activo, cuya superficie específica B.E.T puede estar comprendida entre 80 y 250 M²/g según el aluminio utilizado. Esta masa activa se



deposita luego sobre el segundo soporte necesariamente constituido por fibras refractarias o todas las clases de fibras, o constituido por algunos aglomerados inertes a las temperaturas de trabajo de la masa catalítica. Las fibras de silicio, que están más dispuestas en capas, son muy apropiadas para constituir este tipo de segundo soporte.

La masa catalítica así obtenida permite un contacto máximo entre los reactantes y las partículas activas. Los rendimientos obtenidos se aproximan a la unidad.

10. Es importante la manera de preparar la masa de contacto, principalmente en lo que respecta a la colocación de los elementos activos sobre el aluminio. Un método de preparación muy eficaz puede resumirse así: el aluminio cuyas características responden a las indicaciones mencionadas se impregna con una solución acuosa de sales de cromo y de cobalto, en este caso nitratos. Después de dejar actuar el todo durante varias horas, se precipitan los hidróxidos de cromo y de cobalto mediante una solución amoniacal o mejor todavía mediante un burbujeo de gas amoniaco. La pasta así obtenida se lava cuidadosamente y se eliminan las aguas madres, se la seca y finalmente se la calcina, primero lentamente de 100 a 600°C, luego rápidamente a esta última temperatura. La composición polvorienta así obtenida y constituida por Al_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , Co_2O_3 se la impregna a su vez con una solución que contenga una sal de un metal con gran actividad catalítica, como por ejemplo el platino en forma de ácido cloroplatínico; esta solución puede contener igualmente otro elemento en forma de sal, destinado a formar el compuesto promotor cuyas características han sido precisadas



antes. La pasta que se obtiene se seca a 90°C mezclando, luego se calcina lentamente de 100 a 600°C manteniéndola por lo menos durante 15 minutos a esta última temperatura. Se obtiene así un polvo catalítico extremadamente activo.

5. La colocación del platino y de su promotor sobre los óxidos de cromo y de cobalto que previamente han sido depositados sobre alúmina presenta la ventaja de producir una gran dispersión muy homogénea del platino a causa de que los mencionados óxidos sirven también de soporte al platino, que desempeña un papel de elemento activador, como se expuso antes.

10. El polvo catalítico se pone en suspensión en un líquido que puede ser ventajosamente agua; el medio se mantiene homogéneo agitando enérgicamente. Las partículas así suspendidas son depositadas sobre la fibra de silicio, preferiblemente dispuesta ésta en capas, de modo que el líquido en suspensión transporte eficazmente las partículas sobre toda la extensión de las fibras y el núcleo de éstas. Se puede operar por sumersión o mediante vertimiento de la suspensión.
15. Se seca el todo a temperatura moderada. El resultado es una masa de contacto dotada de gran actividad catalítica. Se puede recurrir a una cola para fijar las partículas más a la superficie de la capa, operación que tiene la ventaja de evitar la pérdida de las partículas durante la manipulación de colocación de la masa de contacto en su lugar. Es deseable que la cola desaparezca enteramente a la primera utilización de la masa de contacto.

A título de ejemplo damos una composición catalítica sobre el primer soporte, no limitativa en cuanto a sus



componentes y las proporciones:

- Al₂O₃ : 69,5 % ; Pt : 3,33 %
- Cr₂O₃ : 12,22 % ; promotor : 3,33 %
- CoO + Co₂O₃ : 11,62 %

5. Esta composición catalítica depositada sobre fibras de silicio dispuestas en forma adecuada, es capaz de realizar la combustión completa de hidrocarburos del tipo propano, butano y homólogos, con un rendimiento próximo a la unidad; también los hidrocarburos etilénicos son perfectamente oxidados. Esta composición catalítica puede funcionar perfectamente varios miles de horas con una razón catalítizador/butano o propano -cuando se trata de esos dos gases- de 0,036; o a una velocidad espacial del orden de 125 como se indicó más arriba.

10. El invento se adapta particularmente bien a los aparatos de calefacción por catálisis.

15. Como se expuso antes, se entiende que el invento no se limita exclusivamente a estas proporciones y que éstas pueden estar condicionadas en especial por el segundo soporte.

20.

= . =

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 73 19 582 del 22 de Mayo de 1973.

1.- Procedimiento para la preparación de un catalizador de oxidación y su soporte, especialmente destinado a la oxidación total de hidrocarburos y particularmente del





propano, butano y homólogos, caracterizado por combinarse dos óxidos catalizadores de elementos seleccionados entre los pertenecientes a los grupos VI A, VII A y VIII B de la clasificación periódica, y más especialmente de los grupos VI A y VIII B, y opcionalmente VI A y VII A, combinación que se realiza en un sistema de cocrystalización, preferentemente en presencia de bajas proporciones de un agente activador constituido por un metal de la familia del platino, dispersándole la composición formada sobre un soporte tipo refractario, telas metálicas, metales porosos y similares y aglomerados, opcionalmente con un segundo soporte que facilita la explotación del catalizador así constituido.

2.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque, en una forma preferencial de su realización se combinan entre sí cromo al estado de óxido y cobalto al estado de óxido con platino como agente activador.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en otra forma preferencial de su realización se combinan cromo al estado de óxido y manganeso al estado de óxido con platino como agente activador.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, en una variante del mismo, se deposita la composición catalítica sobre fibras de silicio u otro material en fibras o aglomerante inerte a las temperaturas de trabajo de la composición anterior.

5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en otra variante de su realización, se deposita la composición catalítica sobre un primer soporte en que se dispersa la masa activa y después se prevee un



10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
- 9 MAYO 1974

segundo soporte destinado a que la masa activa sea puesta en condiciones de explotación sobre su primer soporte.

5. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que el primer soporte está constituido por un polvo de oxidación refractario, preferentemente integrado por un óxido refractario de gran superficie específica, en especial alúmina.

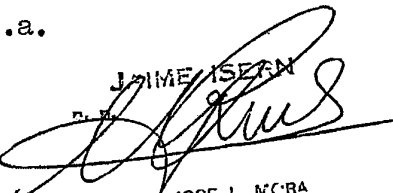
10. 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el segundo soporte está constituido por fibras refractarias o cualquier clase de aglomerados inertes a las temperaturas de trabajo de la composición catalítica, y en especial son preferidas las fibras de silicio en capas.

8.- Procedimiento para la preparación de un catalizador de oxidación y su soporte.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 MAYO 1974

p.a.

JAIME ISEAN

Firmado: JOSE L. MORRA

mml.

