

Nº  
71298  
D

N/Ref.: O.G. 30.114/AV

437562

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl. B01J; B01D

CONCEDIDA

11 SET. 1976

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CATALIZADORES PARA LA ELIMINACION DE CONTAMINANTES GASEOSOS".

-----

Solicitante: CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS  
con domicilio en Serrano, 117 - MADRID - 6.

-----

Inventores: D. Enrique Hermana Tezanos  
D. José Cervelló Collazos  
D. J. Francisco Jiménez Melendo  
D. Antonio Martínez Castellá  
D<sup>a</sup>. Sagrario Mendioroz Echeverría.  
D. Jesús Blanco Alvarez.

-----

5. El tratamiento de compuestos que a bajas concentraciones se hallan presentes en la misma fase que el producto a purificar, requiere la utilización de sistemas con características muy especiales. Es evidente que los mecanismos de purificación, además de poseer la actividad necesaria, deberán actuar selectivamente sobre los compuestos a eliminar — sin interferir con el producto principal.

10. Entre los sistemas utilizados son de destacar los que emplean zeolitas (sílice-álumina cristalina, que actúa como un tamiz molecular) y los que basan su operación en una reacción catalítica. Estos últimos, pueden satisfacer los requerimientos de gran número de tratamientos, por lo que su campo de aplicación es mucho más amplio.

15. En efecto, la propia naturaleza de una reacción catalítica requiere la adsorción selectiva de determinados compuestos en los centros activos del catalizador seleccionado. Las moléculas apropiadamente adsorbidas sufrirán la transformación prevista antes de desorberse en la corriente del componente principal de la alimentación. Se puede obtener por tanto, una transformación selectiva de los compuestos indeseables, sin que el sistema catalítico interaccione sensiblemente con el producto o mezcla de productos, cuya purificación se trata de llevar a cabo.

20. El empleo de un catalizador apropiado permite el tratamiento de grandes volúmenes de productos, por cuanto en la reacción catalítica intervendrán únicamente las impurezas a eliminar.

25. Una revisión de los catalizadores comercializados para estos usos, indica que la gran mayoría de ellos están formados por metales nobles soportados sobre diversos materiales. Sin embargo, el alto precio y escasa disponibilidad

30.

de estos metales origina importantes desembolsos cuando se emplean en sistemas de eliminación de contaminación.

5. Las investigaciones realizadas por el Departamento de Catálisis del C.S.I.C. han puesto de manifiesto la utilidad de los metales y sus óxidos del cuarto periodo del Sistema Periódico como fases activas en la preparación de catalizadores de combustión total o eliminación de óxidos de nitrógeno.

10. Es indudable que estos nuevos catalizadores no tratan de mejorar la actividad de los comercializados. Su objetivo es actuar con actividad comparable presentando un precio muy inferior a los elaborados con metales nobles.

15. Dentro del cuarto periodo pueden destacarse por su actividad, en sistemas de combustión total, los óxidos de cobalto, cobre, manganeso, cromo y níquel. En cuanto a la reducción de óxidos de nitrógeno se han encontrado activos los siguientes metales: cobre, níquel, cromo y hierro.

20. Con objeto de aumentar la superficie de estos catalizadores se ha procedido a la impregnación de las fases activas en diferentes soportes ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  etc.).

25. De acuerdo con los ensayos realizados el soporte de mejores características resultó ser  $\gamma$ - $Al_2O_3$  tratada a 550°C durante 6 horas en atmósfera de aire, para los catalizadores de combustión y la misma  $\gamma$ - $Al_2O_3$  tratada a 800°C durante 6 horas en atmósfera de aire, para los catalizadores de reducción de óxidos de nitrógeno.

30. El método de preparación de los catalizadores fue el denominado de impregnación para ambos tipos de catalizadores. Según este procedimiento se disponen las soluciones en agua de las sales de los metales correspondientes, se añade

el soporte y en un rotavapor se evapora el agua a baja presión en baño maría. Se seca la materia impregnada a 100-150°C y finalmente se descompone la sal tratando el material a 500-800°C durante 3-12 horas.

5. Si el catalizador a preparar contiene dos o más metales, las disoluciones de las sales correspondientes se mezclan antes de introducir el soporte.

Según los datos obtenidos, las mezclas de óxidos para la combustión total y la de metales en la reducción de óxidos de nitrógeno son las que generalmente presentan actividad comparable con los catalizadores convencionales de metales nobles.

Para el caso de la combustión total merece destacarse el óxido de manganeso y las mezclas de éste óxido con el de cobre. Son también suficientemente activas las mezclas binarias de óxidos, tales como: cromo-cobre, cobre-hierro, cromo-zinc y cobre-níquel.

En la reducción de óxidos de nitrógeno son especialmente activos el níquel, cromo y cobre así como sus mezclas.

Los catalizadores mencionados en los párrafos anteriores fueron preparados mediante impregnación de  $\gamma$ -alúmina previamente tratada. La relación soporte-fase activa varía entre 10-1 y 10-2. Se señala la gran influencia de la relación molar entre los óxidos que componen la fase activa sobre el comportamiento del catalizador.

Ejemplos:

- 1) Se mezclan 500 ml de solución de nitrato de cobre 1,12 M y 87,9 ml de solución de nitrato de cobalto 0,36 M. A la mezcla de estas dos soluciones se añade 250 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previa

mente tratada de la forma indicada anteriormente. Todo ello se coloca en un rotavapor calentandolo al baño maria a unos 80°C y a baja presión hasta completa evaporación del disolvente.

5. El catalizador así obtenido se seca en estufa a unos 150°C durante 17 h y finalmente se obtiene la fase activa, por descomposición térmica de los nitratos impregnados, tratándolo a una temperatura de 650°C durante 4 horas.

10. Este catalizador presenta una superficie, medida por el método BET, de 141 m<sup>2</sup>/g, y un volumen de poro de 0,34 cm<sup>3</sup>/g.

15. El catalizador se probó en un experimento a las temperaturas de 500 y 600°C. La mezcla de alimentación estaba formada por propano en la proporción del 1% en volumen, y nitrógeno y oxígeno en la proporción del aire. Se empleó un flujo total próximo a los 2 l/min y una velocidad espacial de 13700 hr<sup>-1</sup> (volumen/h de alimentación/volumen catalizador). Las conversiones obtenidas expresadas como porcentaje de propano transformado en CO<sub>2</sub>, fueron superiores al 85 y 99% a 500 y 600°C, respectivamente.

20. 2).- Se disuelven 45,4 g de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O en 200 ml de agua destilada. Se añaden 100g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se evapora hasta sequedad en la forma descrita previamente.

25. La fase activa, una vez impregnado el soporte con nitrato de manganeso, se trata con hidróxido amónico en exceso durante 22 h, lavandolo posteriormente en Soxhlet durante 24 horas.

Se procede a secar el catalizador a 110°C durante 10 h y finalmente se activa tratándolo durante 3 h a 600°C.

30. Este catalizador presenta una superficie de 204 m<sup>2</sup>/g, medida por el método BET y un volumen de poro de 0,34 cm<sup>3</sup>/g.

En un experimento realizado con una alimentación constituida por monóxido de carbono, en la proporción del 1%

en volumen y nitrógeno y oxígeno en la proporción de aire, a la temperatura de 300°C, y empleando un flujo total próximo a los 2 l/min, y una velocidad espacial de 13660 hr<sup>-1</sup> (volumen/h de alimentación/volumen de catalizador), se obtuvo una conversión superior al 99%.

5.

3.- Se mezclan 223 ml de solución de nitrato de cobre 0,95 M y 17,8 ml de nitrato de níquel 0,75 M, a cuya mezcla se añaden 100 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

10. Se trata, de la manera descrita previamente, en un rotavapor hasta evaporación completa del disolvente.

Este catalizador se seca tratándolo en una estufa a 150°C durante 20 h.

Para obtener la fase activa se descompone térmicamente el nitrato a 750°C durante 3,5 h.

15.

La superficie de este catalizador, medida por el método BET es de 124 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro 0,34 cm<sup>3</sup>/g.

El catalizador se ha ensayado en las condiciones siguientes:

20.

Velocidad espacial: 13000 h<sup>-1</sup>

Flujo total de gases: 3 l/minuto

Concentración NO<sub>x</sub> a la entrada: 3000 ppm

Concentración O<sub>2</sub> a la entrada: 3%

Gas eluyente: N<sub>2</sub>

Reductor: Gas Natural

25.

Temperatura: 680°C

Conversión: 90% NO<sub>x</sub> por paso, estable - con el tiempo

El solicitante se reserva el derechos de extender esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la protección de la Propiedad Industrial.

30.

Igualmente el solicitante se reserva el derechos de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

5.

N O T A

La Patente de Invención, que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente legislación, de berá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CATALIZADORES PARA LA ELIMINACION DE CONTAMINANTES GASEOSOS", según las características esenciales de las siguientes:

10.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1º.- Procedimiento de fabricación de catalizadores para la eliminación de contaminantes gaseosos, caracterizado porque dichos catalizadores están soportados en un material de porosidad adecuada, no inferior a 100 m<sup>2</sup>/g. y en cuyos catalizadores la especie activa está constituida inicialmente por óxidos de los metales del cuarto período, capaces de eliminar trazas de impurezas en corrientes de gases residuales.

15.

20.

2º.- Procedimiento de fabricación de catalizadores para la eliminación de contaminantes gaseosos, según la reivindicación 1ª, y caracterizado porque para la eliminación de trazas de hidrocarburos y de monóxido de carbono en corrientes gaseosas el catalizador está constituido por óxidos de cobre y cobalto y preparado por impregnación simultánea de un soporte de  $\gamma$ -alúmina porosa, tratada previamente entre 500 y 600°C, con una disolución acuosa, entre 1 y 2 molar, de una sal de cobre y una sal de cobalto.

25.

30.

3º.- Procedimiento de fabricación de catalizadores

para la eliminación de contaminantes gaseosos, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la proporción de los óxidos de cobalto y cobre está en el intervalo de 5 a 15 molar y la relación entre fase activa y soporte varía entre 10 y 20%.

5.

4ª.- Procedimiento de fabricación de catalizadores para la eliminación de contaminantes gaseosos, según la reivindicación 1ª y caracterizado porque para la eliminación por reducción de óxidos de nitrógeno en corrientes gaseosas, el catalizador está constituido por óxidos de cobre y níquel, y preparado por impregnación simultánea de un soporte de -- alúmina porosa tratada previamente entre 700 y 900°C, con una disolución acuosa entre 1 y 2 molar de una sal de cobre y una sal de níquel.

10.

15.

5ª.- Procedimiento de fabricación de catalizadores para la eliminación de contaminantes gaseosos, según reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la proporción de los óxidos de cobre y níquel está en el intervalo de 7 a 20 molar y la relación entre fase activa y soporte varía entre el 10 y el 20%.

20.

6ª.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CATALIZADORES PARA LA ELIMINACION DE CONTAMINANTES GASEOSOS".

Según queda sustancialmente descrito en la presen-

.../...

te memoria que consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

Madrid, 9 MAYO 1975

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS.

P. P.

FRANCISCO GARCIA CABREIZO  
P. P.

  
Firmada M.ª Dolores Jerquera