

13 OCT. 1975

441,732

P.- 61.177

OZ 505

MEMORIA DESCRIPTIVA

BOIJ
------

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA  
por VEINTE años

A nombre de INVENTA AG für Forschung und Patentverwertung,  
Zürich

entidad suiza

establecida en Stampfenbachstrasse 38, Zürich, Suiza

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES  
CON CONTENIDO DE PLATINO METALICO"

26-8-75

- 1 -

El presente invento concierne a catalizadores con contenido de platino metálico, de nuevo tipo, a un procedimiento para la preparación de los mismos, y a la utilización de estos catalizadores para la preparación de sales de hidroxilamonio por hidrogenación catalítica de óxido de dinitrógeno (NO) en medio ácido.

Es sabido que catalizadores con contenido de platino metálico catalizan la hidrogenación de óxido de dinitrógeno en medio ácido para formar sales de hidroxilamonio. Además de las deseadas sales de hidroxilamonio, una parte del óxido de dinitrógeno es reducida para formar sales de amonio, nitrógeno y gas hilarante. Estos subproductos indeseables empeoran el rendimiento de hidroxilamina y perjudican la rentabilidad de formas de realización técnicas del procedimiento.

Se conocen propuestas que hacen posible una reducción selectiva de óxido de dinitrógeno para formar hidroxilamina en medio ácido con utilización de catalizadores con contenido de platino metálico, y éstas consisten, entre otras cosas, en que se contamina a los catalizadores por medio de los elementos As, Se, Sb, Te, S ó Bi de acuerdo con la memoria de patente alemana 956.038 (o la memoria de patente británica 772.693) y por medio de los elementos Hg, As, Sb ó Bi, de acuerdo con la memoria de publicación japonesa 54.750/1956.

Se ha encontrado ahora que en el caso del trata

miento de catalizadores con contenido de platino metálico con compuestos de telurio en presencia de sales de hidroxilamonio en medio ácido y en ausencia de hidrógeno, se obtienen catalizadores que permiten realizar la hidrogenación de óxido de dinitrógeno con selectividad y también con actividad sorprendentemente más elevadas para formar sales de hidroxilamonio, en comparación con catalizadores de Pt no tratados.

De modo correspondiente, el presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de catalizadores con contenido de platino metálico, el cual está caracterizado porque se somete a tratamiento a estos catalizadores con compuestos de telurio tetravalente y hexavalente, que contienen 1 a 60% en átomos de telurio, preferiblemente 10 a 40% en átomos de telurio (referido a la cantidad de Pt metálico), en presencia de sales de hidroxilamonio en medio ácido y en ausencia de agentes reductoras, especialmente de hidrógeno o de ácido fórmico.

En calidad de catalizadores con contenido de platino metálico entran en consideración, sobre todo, los preparados usuales para la hidrogenación catalítica de óxido de dinitrógeno, por ejemplo 0,5-5% de Pt sobre carbón activo o sobre grafito.

Como compuestos de telurio tetravalente y hexavalente se prefieren las sales del ácido teluroso, y además

dióxido de telurio, disuelto en ácido sulfúrico, así como el ácido telúrico y sus sales. Aquí entran en consideración preferiblemente en todos los casos las sales de metales alcalinos, y de modo especial las sales sódicas. En primer término, se prefiere, no obstante, el dióxido de telurio, que está disuelto en ácido sulfúrico, especialmente en ácido sulfúrico 0,5 a 5 normal.

El tratamiento de los catalizadores se efectúa convenientemente en una solución que tiene una concentración de 1 a 5 N de sales de hidroxilamonio y de 0 a 5 N de ácido sulfúrico.

La forma de realización preferida del tratamiento se efectúa en una solución con una concentración de 2-4 N de sales de hidroxilamonio y 0,5-2 N de ácido sulfúrico, y por consiguiente la sal preferida de hidroxilamonio es el sulfato de hidroxilamonio.

La temperatura es mantenida durante el tratamiento entre 15° y 100°C.

Para lograr el efecto deseado es aconsejable realizar el tratamiento a lo largo de un tiempo de 0,1-15 horas, preferiblemente 0,5-5 horas, antes de que se aisle el catalizador o se le utilice directamente para la reacción de reducción.

El tratamiento del catalizador se lleva a cabo preferiblemente bajo un gas protector (por ejemplo argón o

nitrógeno).

Ventajas especiales de los catalizadores con contenido de platino metálico, obtenidos de acuerdo con esta prescripción, en comparación con catalizadores no sometidos a tratamiento, son la selectividad muy intensamente acrecentada y también la actividad mejorada, especialmente en el caso de la hidrogenación de NO para formar hidroxilamina, lo cual puede deducirse de los siguientes ejemplos.

Los siguientes ejemplos explican el invento:

10 Ejemplo 1

En un reactor con agitación de 2 litros de capacidad se introducen 2 litros de una solución acuosa con la siguiente composición:

15                   3,1 N de sulfato de hidroxilemonio;  
                  0,4 N de sulfato de amonio y  
                  1,0 N de ácido sulfúrico.

20                   Se añaden en calidad de catalizador 7,0 g de platino al 1,0% sobre carbón activo como soporte por 1 litro de solución en el reactor. La suspensión es cubierta durante 1 hora con 40 litros de nitrógeno gaseosos. Se añaden 22,9 mg de  $\text{TeO}_2$  (lo que corresponde a 20% en átomos de telurio, referido a platino), disueltos en 50 ml de ácido sulfúrico 4,6 N durante 5 minutos, y la suspensión es agitada a 25-30°C durante 1 hora bajo atmósfera de N. Después del tratamiento se introduce una mezcla de 25 NL de óxido de dinitrógeno ( $\text{NO}$ ) y

75 NL de H<sub>2</sub> por hora a 40°C (NL = litros en condiciones normales de presión y temperatura). La duración de la reacción es de 10 horas, La concentración de ácido es mantenida constante en 1,0 N mediante una retirada del producto cada hora y mediante una adición de ácido sulfúrico (aproximadamente 4,8 N) también cada hora. La Tabla 1 indica las correspondientes actividades, selectividades y rendimientos del catalizador tratado, así como, en calidad de comparación, los datos correspondientes acerca de un catalizador no tratado.

Tabla 1

	Grado de conversión de óxido de dinitrógeno (%)	Selectividad		Rendimiento			Rendimiento de espacio-tiempo g(NH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> L. h
		Val(NH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Val(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Suma de N <sub>2</sub> O + N <sub>2</sub>	
Catalizador de Pt modificado con telurio (20% en átomos de telurio referido a platino).	79,5	14		88,0	6,3	5,7	31,8
<u>Ensayo comparativo</u> Catalizador de Pt no modificado	70,5	1,09		42,8	39,4	17,8	13,75

Ejemplo 2

Este ejemplo se lleva a cabo como el ejemplo 1. En calidad de catalizador se emplea uno con contenido de platino metálico (1% de Pt sobre carbón activo) y tratado con 10% en átomos de telurio referido a platino. La Tabla 2 indica la actividad, la selectividad y el rendimiento correspondientes del catalizador tratado así como, en calidad de comparación, los correspondientes datos acerca de un catalizador no tratado.

Tabla 2

	Grado de conversión de óxido de dinitrógeno (%)	Selectividad		Rendimiento			Rendimiento de espacio-tiempo
		$\frac{\text{Val}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{SO}_4}{\text{Val}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$		$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Suma de $(\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2)$	$\frac{\text{g}(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4}{\text{L. h}}$
Catalizador de Pt tratado con telurio (10% en átomos de telurio referido a platino).	77,5	9,3	86,5	9,3	4,2	30,5	
<u>Ensayo comparativo</u> Catalizador de Pt no tratado	70,5	1,09	42,8	39,4	17,8	13,75	

Ejemplo 3

Este ejemplo muestra el comportamiento de los catalizadores tratados con telurio al ser usados repetidamente. El tratamiento de los catalizadores y la hidrogenación de NO se llevan a cabo como en el ejemplo 1. Cada período de trabajo dura 8 horas. Los catalizadores no son aislados entre los períodos de trabajo, sino que son mantenidos en la solución de reacción. La actividad, la selectividad y el rendimiento para los catalizadores tratados y los catalizadores no tratados se especifican en la Tabla 3.

26-8-75

Tabla 3

	Catalizador de Pt tratado con telurio (20% en átomos de telurio referido a Pt)					Ensayo comparativo, catalizador de Pt no tratado		
	1	2	3	4	5	1	2	3
Periodo de trabajo								
Grado de conversión de NO (%)	78,9	79,0	79,0	79,8	79,9	70,5	68,4	69,0
Selectividad								
Val $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$	14,5	14	13,3	13,2	13,9	1,09	1,58	1,98
Val $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$								
Rendimiento (%)								
$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ (%)	86,7	86,9	89,0	88,4	88,6	42,8	52,2	57,4
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%)	6,0	6,20	6,7	6,7	6,4	39,4	33,0	29,0
$\text{N}_2 / \text{N}_2\text{O}$ (%)	7,3	6,9	4,3	4,9	5,0	17,8	14,8	13,6

1 9 1

#### Ejemplo 4

Este ejemplo muestra las influencias de tratamientos con  $H_2$  gaseoso y con mezclas gaseosas de  $H_2$  y  $NO$  sobre el comportamiento de los catalizadores tratados, durante el tratamiento con los compuestos de telurio.

La solución de dióxido de telurio en ácido sulfúrico 4,6 N, en concentración correspondiente a 20% en átomos de telurio, referido al Pt metálico, es añadida a la suspensión en el reactor durante un tratamiento con  $H_2$  gaseoso o con una mezcla gaseosa de  $H_2/NO$ . Después del tratamiento con gas se sigue trabajando de modo análogo al ejemplo 1.

La Tabla 4 reproduce el comportamiento del catalizador tratado con  $H_2$  ó con  $H_2/NO$  gaseosos y, como comparación, el comportamiento del catalizador tratado con  $N_2$  gaseoso de acuerdo con el invento.

Tabla 4

	Tratamiento con gas en el caso de tratarse con:	Grado de conversión de NO (%)	Selectividad		Rendimiento %		
			Val(NH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Val(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O+N <sub>2</sub>
5							
10	H <sub>2</sub> /NO (de acuerdo con la memoria de patente alemana 956.038)	81,5	4,4		72,9	16,6	10,5
	H <sub>2</sub> (de acuerdo con la memoria de publicación japonesa 54.750/66)	86,7	4,4		74,0	16,8	9,2
15	De acuerdo con el invento (con N <sub>2</sub> )	79,5	14		88	6,3	5,7

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suiza el 14 de Octubre de 1974, bajo el Nº 013781/74, 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Procedimiento para la preparación de catalizadores con contenido de platino metálico, caracterizado porque se trata a estos catalizadores con compuestos de telurio tetravalente y hexavalente que contienen 1 a 50% en átomos de telurio (referido a la cantidad de Pt metálico), en presencia de sales de hidroxilamonio en medio ácido y en  
10 ausencia de agentes reductores, especialmente de hidrógeno o ácido fórmico.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se utilizan compuestos de telurio tetravalente y hexavalente, que contienen 10 a 40% en átomos de  
15 telurio (referido a la cantidad de Pt metálico).

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque en calidad de compuestos de telurio se utiliza dióxido de telurio, que está disuelto en ácido sulfúrico.

20 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque en calidad de sales de hidroxilamonio se utilizan las del ácido sulfúrico y el medio ácido se establece con ácido sulfúrico.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo bajo  
25

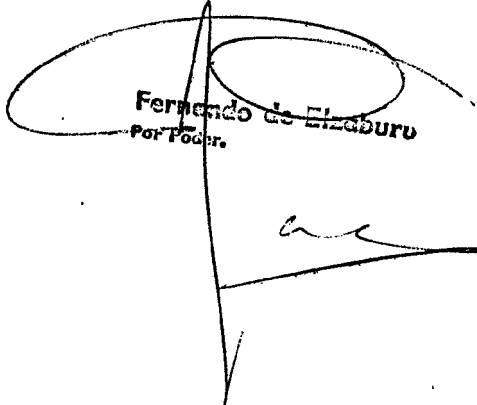
un gas protector.

6ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES CON CONTENIDO DE PLATINO METALICO.

5 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 DIC. 1975  
P.A.

  
Fernando de Elizaburu  
Por Poder.

21-10-75  
VGT/.