



ESPAÑA

(19) ES	(11) NÚMERO 198710014	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 18.5.76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 62.914
Case nO. 73-99
Div.

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO 423.094	(32) FECHA 10.12.73	(33) PAIS EE.UU.
---	------------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL F23C; B01J	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA 432.515
--------------------------	--	---

(54) TITULO DE LA INVENCION "METODO PARA LA COMBUSTION DE UN COMBUSTIBLE CARBONOSO"
--

(71) SOLICITANTE (S) ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 430 Mountain Avenue, Murray Hill, Nueva Jersey, Estados Unidos de América
--

(72) INVENTOR (ES) Saul G. Hindin y George R. Pond

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
--

La presente invención se refiere a composiciones de catalizador y a métodos para su preparación y uso. En particular, la invención se refiere a composiciones de catalizador caracterizadas por una alta estabilidad, manteniendo así buena actividad catalítica.

Las composiciones de catalizador presentan un área superficial relativamente grande por unidad de peso, para permitir que entre en contacto con el catalizador la mayor cantidad de reaccionantes. Adicionalmente, el área superficial grande es importante cuando la composición de catalizador contiene un metal precioso, tal como platino, debido al coste del metal y debido a la dispersión requerida para evitar un crecimiento indebido de cristallitos metálicos. Es deseable conservar este área superficial grande durante largos periodos de uso bajo condiciones severas, entre las que se pueden incluir temperaturas de reacción de 1200°C o más.

La alúmina es un vehículo o soporte excelente y relativamente económico para muchos catalizadores. Muchas formas cristalinas de alúmina, por ejemplo chi, kappa, gamma, delta, eta y zeta, presentan un área superficial muy grande en relación a su peso. Un serio inconveniente de la alúmina como vehículo para catalizador, sin embargo, es su temperatura de transición de aproximadamente 1000-1200°C a la forma alfa, lo que da como resultado una reducción sustancial del área superficial. Por tanto, es ex

tremadamente deseable estabilizar las composiciones de catalizador que contienen alúmina, basadas en alúminas de área superficial grande, para evitar sustancialmente la transición a la forma alfa de poca superficie, con la con-
5 siguiente pérdida de actividad.

Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar composiciones de catalizador, así como métodos para su preparación y uso, que presentan estabilidad a temperaturas altas. Otros objetos y ventajas aparecerán según
10 avanza la descripción.

En términos amplios, la composición de catalizador de la invención comprende un compuesto catalíticamente activo calcinado, caracterizado por un área superficial de al menos 20 metros cuadrados por gramo (m^2/g) tras calcina-
15 ción durante dos horas a una temperatura de $1200^{\circ}C$, comprendiendo o siendo dicho compuesto un compuesto de alúmina, óxidos seleccionados del grupo VIB, y un óxido metálico en el que el metal se elige del grupo que consta de metales IIA y IVA seleccionados y mezclas de ellos, mezclas
20 IIA y IVB seleccionadas, y mezclas IVA y IVB seleccionadas. En la preparación de la composición de catalizador, primero se calcina el compuesto a una temperatura de al menos $500^{\circ}C$, y luego se añade al compuesto una cantidad catalíticamente eficaz de un metal del grupo del platino. Una
25 composición de catalizador preparada según la invención

presenta gran estabilidad a la temperatura, y por tanto actividad catalítica en un cierto número de reacciones a alta temperatura, particularmente reacciones de combustión a alta temperatura.

5 El compuesto se forma por calcinación de una mezcla íntima de un compuesto de aluminio, un compuesto de cromo y/o wolframio, y un compuesto metálico en el que el metal se elige del grupo que consta de calcio, bario, estroncio y mezclas de ellos, mezclas de calcio, bario y
10 estroncio con silicio y estaño, y mezclas de silicio y estaño con circonio. Preferiblemente, para ciertos métodos de preparación, el compuesto de aluminio es alúmina. Como se ha indicado, estos compuestos, si no están ya en forma de óxido, han de ser capaces de formar o producir sus respectivos óxidos por calcinación en aire (oxígeno) a una
15 temperatura de al menos 500°C. La combinación del óxido de cromo y/o wolframio y el(los) otro(s) óxido u óxidos metálico(s) se puede considerar como componente de estabilización a alta temperatura de la alúmina.

20 Las cantidades relativas entre alúmina y componente estabilizador de óxido metálico, es decir, el óxido de Cr y/o W y óxidos de las combinaciones metálicas elegidas de los grupos IIA, IVA y IVB, están regidas principalmente por criterios empíricos. Aunque no se desea que la
25 invención esté limitada por la siguiente teoría, una bre-

ve exposición puede proporcionar un marco útil para mayor aclaración de la invención. Se cree que la adición del componente de estabilización a la alúmina o al precursor de alúmina, y la calcinación de la mezcla a una temperatura de al menos 500°C, convierte a óxidos cualesquiera compuestos que no estén en forma de óxido, y permite que los óxidos del componente de estabilización entren en la retícula de la alúmina e impidan o reduzcan sustancialmente la subsiguiente transición a alúmina alfa.

En toda la memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas, todas las áreas superficiales se miden por el método B.E.T. o equivalente. La terminología usada para describir aquí los metales, es decir, los metales del grupo IIA, IVA y IVB, es la terminología usada en asociación con la forma larga común de la tabla periódica de los elementos. Así, los metales del grupo IVB son titanio, circonio, hafnio y torio, los metales del grupo IIA son berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario, y los metales del grupo VIB son cromo, molibdeno y wolframio.

La composición de catalizador puede contener también una cantidad secundaria de otros ingredientes, hasta aproximadamente 5 por ciento en peso del compuesto, que pueden actuar como favorecedores, activadores o para otros fines, para reacciones de oxidación o reducción. Entre ta

les ingredientes se pueden incluir, por ejemplo, manganeso, vanadio, cobre, hierro, cobalto y níquel, usualmente en forma de óxido o sulfuro metálico.

5 El compuesto calcinado se puede producir con cualquier forma deseada, tal como polvo, perlas o gránulos. Esta operación de dar forma o transformar se efectúa antes de la calcinación para promover la adhesión de partículas. Tras la calcinación se añade al compuesto un metal del grupo del platino. Adicionalmente, el compuesto se
10 puede aplicar o depositar sobre un soporte o substrato relativamente inerte, añadiendo luego el metal del grupo del platino, o la composición de catalizador puede ser aplicada o depositada sobre el soporte inerte.

15 Para composiciones preparadas según la invención, el compuesto comprende por lo general aproximadamente 80 a 95 por ciento en peso de alúmina. Los óxidos de cromo y wolframio pueden estar presentes solos o mezclados, en aproximadamente 2 a 15 por ciento en peso, de preferencia aproximadamente 5 a 15 por ciento en peso, del compuesto. Los
20 óxidos de calcio, estroncio y bario, ya estén solos o mezclados, pueden estar presentes en aproximadamente 2 a 15 por ciento en peso, de preferencia 5 a 15 por ciento en peso, del compuesto. Los óxidos de silicio o estaño, ya estén solos o mezclados, pueden estar presentes en aproximadamente
25 damente 2 a 15 por ciento en peso, de preferencia 5 a 15

por ciento en peso, del compuesto. El óxido de circonio puede estar presente en aproximadamente 2 a 15 por ciento en peso del compuesto, de preferencia aproximadamente 5 a 15 por ciento en peso. La combinación de componente de estabilización puede estar presente en aproximadamente 5 a 20 por ciento en peso, de preferencia aproximadamente 5 a 15 por ciento en peso, del compuesto. Si la cantidad de alúmina es demasiado baja, el compuesto resultante no proporcionará un área superficial suficiente para proporcionar actividad catalítica. Si hay presente más alúmina que la indicada, puede no estar suficientemente estabilizada, y perderá área superficial en la transición a la forma alfa.

Generalmente, para proporcionar las ventajas de esta invención, es necesario que el componente de estabilización esté en asociación íntima con la alúmina durante la precalcificación. Se puede conseguir una mezcla íntima, por ejemplo, formando una suspensión de alúmina con compuestos solubles en agua o dispersables en agua de los componentes de estabilización. Si se desea, se mezcla alúmina hidratada, tal como trihidrato de aluminio, con soluciones acuosas de sal metálica de cromo y/o wolframio y al menos una de las otras sales metálicas o combinaciones de sales metálicas de esta invención, para permitir la sorción de los componentes de estabilización por la alúmina.

Luego se recuperan los sólidos de la suspensión y se cal-
cinan, proporcionando el compuesto de óxido mixto. La
alúmina en partículas está preferiblemente en forma fina-
mente dividida o coloidal, para proporcionar un área de
5 sorción máxima. Por ejemplo, es útil el trihidrato de alu-
minio finamente dividido, recientemente precipitado, que
tiene un tamaño de partícula con 70 por ciento a 90 por
ciento menor de 44 micras. Cuando se usa alúmina de gran
tamaño de partícula, la sorción de los componentes de es-
10 tabilización de la solución y la subsiguiente calcinación
proporcionarán al menos una porción exterior estabilizada
en la alúmina.

Otro método para preparar la mezcla íntima de
alúmina y componentes de estabilización es coprecipitar
15 todos los componentes, incluyendo la alúmina, de solucio-
nes acuosas. Son adecuados diversos métodos de coprecipi-
tación. Entre tales métodos se incluyen, por ejemplo, la
adsorción superficial cuando uno o más componentes en for-
ma iónica se sorben sobre la superficie de un sólido en
20 precipitación; y la inclusión, en la que el compuesto o
los compuestos coprecipitados tienen dimensiones y compo-
sición química tales que encajarán en la estructura cris-
talina de un sólido en precipitación, sin causar distor-
sión apreciable.

25 En la coprecipitación se añade un precipitador

adecuado, usualmente una base, a una solución acuosa de los compuestos. Esto se puede hacer también por adición concurrente de tanto el precipitador como la solución de compuesto, a un recipiente que contenga agua. Preferiblemente, el precipitador se elige de manera que los compuestos indeseables o innecesarios sean volatilizables y descomponibles por calcinación a 500°C o más, o eliminables por lavado o extracción. El precipitador es capaz de iniciar y completar una coprecipitación esencialmente simultánea de los componentes. Son precipitadores adecuados los compuestos amónicos tales como hidróxido amónico o carbonato amónico, así como otros hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos.

El precipitador puede estar en solución acuosa diluida o concentrada. La rapidez de adición del precipitador, y el grado de agitación usado, variarán según el precipitado deseado. Las soluciones de precipitador diluidas, adición lenta y agitación enérgica favorecen generalmente un precipitado más grueso. La temperatura durante la adición de precipitador puede ser de aproximadamente 0 a 90°C. Las temperaturas mayores producen generalmente un precipitado más grueso. Se añade precipitador hasta que se alcanza un pH de aproximadamente 5 a 9,0. En este momento se recupera de la suspensión la mezcla coprecipitada, se lava si se desea, y se digiere o recristaliza,

si se desea.

La mezcla íntima de alúmina y componentes de estabilización se calcina a una temperatura de al menos aproximadamente 500°C, de preferencia aproximadamente 900 a 5 1200°C, pero no a una temperatura tan alta o durante un periodo de tiempo tan largo que se sinterice indebidamente el compuesto. Las condiciones de calcinación son tales que proporcionen un compuesto catalíticamente activo que tenga un área superficial relativamente grande, de al menos aproximadamente 10 25 metros cuadrados por gramo, y de preferencia al menos aproximadamente 75. La calcinación se efectúa preferiblemente mientras la mezcla está sin soportar y en estado de libre fluencia. Esto es preferible por razones económicas, y para evitar una sinterización indebida.

La calcinación en aire para formar el compuesto, 15 y antes de la adición de un metal del grupo del platino, es parte integrante de la presente invención. Se halla que una mezcla íntima de los componentes de estabilización y la alúmina es estable cuando se calcina a tales temperaturas antes de que se efectúe cualquier otra etapa de prepara- 20 ción. Dado que tanto la alúmina como los componentes de estabilización están íntimamente mezclados, el calentamiento concurrente en íntima asociación reduce sustancialmente cualesquiera transiciones indeseables de la alúmina. Adicionalmente, la calcinación antes de deposición sobre sustrato 25

inerte favorece la adhesión del compuesto calcinado al
substrato, permitiendo así el uso de mayores velocidades
espaciales con la composición de catalizador acabada, con
menor posibilidad de erosión. Además, la calcinación redu-
5 ce sustancialmente la posibilidad de reacción del compo-
nente de estabilización y el componente de alúmina con el
substrato. Cualquiera de tales reacciones entre alúmina y
substrato favorece la formación de formas inactivas de alú-
mina, reduciendo así su área superficial y actividad. Si
10 el componente de estabilización reaccionase con el substrato,
reduciría la cantidad eficaz de este componente dis-
ponible para estabilización. Una ventaja adicional de tal
calcinación es económica, debido a que se requiere menos
calor en hornos pequeños para calcinar el compuesto en pol-
15 vo resultante, antes de ponerle sobre un soporte inerte.
Además, es esencial que la calcinación se efectúe antes de
la adición de un componente metálico del grupo del plati-
no, para evitar la pérdida de tal componente por oclusión.

Los compuestos adecuados que contienen aluminio
20 son la alúmina, las formas gamma, eta, kappa, delta y ze-
ta de alúmina y, para coprecipitación, los compuestos de
aluminio solubles en agua tales como sales, por ejemplo los
haluros de aluminio, nitrato de aluminio, acetato de alu-
minio y sulfato de aluminio.

25 Los óxidos de metal del grupo IVB aplicables, es

decir, el óxido de circonio, se añade a la alúmina en forma de su precursor soluble en agua. Así, por ejemplo, las sales de circonio solubles en agua adecuadas son el nitrato de circonio, $Zr(NO_3)_4$, $ZrCl_4$, $Zr(SO_4)_2$ y $ZrOCl_2$.

5 Los compuestos solubles en agua de cromo y wolframio que se pueden usar son, por ejemplo, acetato de cromo, nitrato de cromo, haluros de cromo, óxido de cromo (ácido crómico), oxalato de cromo, y complejos de cromo tales como cloruro de cloropentamina cromo, haluros de wolframio, oxisales de wolframio tales como dioxidicloruro de wolframio,
10 wolframato amónico, y similares.

Los compuestos adecuados del grupo IVA son compuestos de silicio y estaño, incluyendo sales solubles en agua y complejos orgánicos, así como ciertos compuestos dispersables. Son útiles los haluros y sulfatos de estaño, así
15 como ciertas dispersiones de sílice coloidal de gran área superficial, con poco sodio, que tenga un tamaño de partícula muy pequeño; por ejemplo un producto vendido por Du Pont de Nemours & Co. bajo la marca registrada Ludox LS es particularmente adecuado. Este sol de sílice contiene aproximadamente
20 30 por ciento en peso de SiO_2 en agua, tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 15 milimicras, una proporción de 285 entre SiO_2 y Na_2O , y un área superficial de aproximadamente $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

25 Al compuesto calcinado se añade un metal del grupo del platino para formar las composiciones de catalizador

de la invención, de las que se halla que son eficaces para reacciones durante largo tiempo a alta temperatura. Tales metales se añaden o incorporan usualmente en cantidades suficientes para proporcionar una actividad significativa. Los metales útiles del grupo del platino son el platino, rutenio, paladio, iridio y rodio. La elección de metal, combinaciones metálicas o aleaciones está regida en gran parte por la actividad, especificidad, volatilidad, desactivación por componentes específicos incluidos con los reaccionantes, y economía.

La cantidad de metal del grupo del platino añadida al compuesto calcinado depende primero de requisitos de diseño, tales como actividad y vida, y después de la economía. Teóricamente, la máxima cantidad de tal metal es la suficiente para cubrir la máxima cantidad de superficie disponible, sin causar indebido crecimiento de cristalitas metálicas y pérdida de actividad durante el uso. En tal tratamiento superficial están implicados dos fenómenos competitivos principales. Es deseable cubrir completamente la superficie del substrato para proporcionar la máxima cantidad de cobertura con metal del grupo del platino, obteniendo así la máxima actividad, pero, si se cubriese completamente la superficie, tal cobertura favorecería el crecimiento entre cristalitas adyacentes, crecimiento que haría disminuir entonces el área superficial y

reduciría mucho la actividad. Por tanto, para formular un catalizador práctico se ha de conseguir un equilibrio de máxima cobertura unida a una dispersión apropiada. Una consideración subsidiaria en relación con la cantidad de metal del grupo del platino es el tamaño permisible del alojamiento del catalizador. Si el tamaño es pequeño, la cantidad de componente metálico del grupo del platino usada se aumenta preferiblemente, dentro de los límites antes descritos. Por ejemplo, para tratamiento de escapes de automóviles el tamaño permisible es relativamente pequeño, especialmente si se usan soportes unitarios del tipo de panal, y puede ser deseable una carga mayor. Desde luego, la economía dicta el uso de la mínima cantidad posible de componente metálico del grupo del platino, mientras se consiga el objetivo principal de favorecer la reacción. Generalmente, la cantidad de metal del grupo del platino usada es una porción pequeña del compuesto de catalizador, y típicamente no excede de aproximadamente 20 por ciento en peso del compuesto calcinado. La cantidad puede ser aproximadamente 0,1 a 20 por ciento, y preferiblemente es aproximadamente 0,2 a 10 por ciento, para mantener económicamente una actividad buena en uso prolongado. Esos porcentajes se basan en el peso del compuesto calcinado. Si el compuesto se usa sobre un sustrato inerte, el compuesto puede constituir, por ejemplo, aproximadamente 10 por

ciento del peso del sustrato, y el tanto por ciento de metal del grupo del platino, en relación al peso total de sustrato y compuesto, será correspondientemente menor.

5 Durante la preparación de la composición de catalizador se pueden usar diversos compuestos y/o complejos, así como dispersiones elementales, de cualquiera de los metales del grupo del platino, para conseguir la deposición del metal sobre el compuesto. Se pueden usar compuestos o complejos solubles en agua de metal del grupo
10 del platino. El metal del grupo del platino puede ser precipitado de una solución, por ejemplo, como sulfuro, por contacto con sulfuro de hidrógeno. La única limitación para los líquidos vehículo es que los líquidos no reaccionen con el compuesto metálico del grupo del platino, y que sean
15 eliminables por volatilización o descomposición por subsiguiente calentamiento y/o vacío, que se pueden realizar como parte de la preparación o en el uso de la composición de catalizador completada. Son compuestos metálicos adecuados del grupo del platino, por ejemplo, el ácido cloro
20 platínico, cloruro de potasio y platino, tiocianato de amonio y platino, hidróxido de tetraammin-platino, cloruros, óxidos, sulfuros y nitratos de metal del grupo del platino, cloruro de tetraammin-platino, cloruro de tetra
25 ammin-paladio, cloruro de sodio y paladio, cloruro de hexaammin-rodio, y cloruro de hexaammin-iridio. Si se desea una mezcla de platino y paladio, el platino y paladio pueden estar en forma soluble en agua, por ejemplo co

mo ammin-hidróxidos, o pueden estar presentes como ácido cloroplatínico y nitrato de paladio, cuando se usan en la preparación del catalizador de la presente invención. El metal del grupo del platino puede estar presente en la
5 composición de catalizador en formas elemental o combinada, por ejemplo como óxido o sulfuro. Durante el tratamiento subsiguiente, tal como por calcinación, o durante el uso, esencialmente todo el metal del grupo del platino se convierte a la forma elemental.

10 Aunque estas composiciones de catalizador son útiles en muchas reacciones, no son necesariamente equivalentes en todos los procedimientos, ni aquellas que son útiles en el mismo procedimiento son exactamente equivalentes entre sí, necesariamente.

15 Aunque no es esencial, las composiciones de catalizador de la invención tienen preferiblemente un soporte o substrato relativamente inerte catalíticamente. Los soportes que se pueden emplear en la invención son preferiblemente estructuras unitarias tipo esqueleto, de tamaño
20 relativamente grande, por ejemplo panales. Sin embargo, se pueden usar formas de partícula menores, por ejemplo gránulos o esferas. El tamaño de estos gránulos se puede alterar dependiendo del sistema, su diseño y los parámetros de funcionamiento con que se han de usar, pero puede estar
25 comprendido entre aproximadamente 0,4 y 25,7 mm, preferi-

blemente 0,8 a 6,4 mm, de diámetro; y sus longitudes son aproximadamente 0,4 a 25,4 mm, de preferencia aproximadamente 0,8 a 6,4 mm.

5 Cuando se usa un soporte, el compuesto calcinado está generalmente presente en cantidad pequeña respecto a la composición de catalizador total, y que es por lo general aproximadamente 2 a 30 por ciento en peso, de preferencia aproximadamente 5 a 20 por ciento en peso, basado en el peso total del compuesto y soporte. La cantidad usada depende de la economía, limitaciones de tamaño, y características de diseño.

10 Estos soportes, ya sean del tipo esqueleto-unitario o gránulos, se constituyen preferiblemente con un material rígido, sustancialmente inerte, capaz de conservar su forma y resistencia a altas temperaturas, por ejemplo hasta aproximadamente 1300°C. El soporte tiene típicamente un coeficiente de expansión térmica bajo, buena resistencia al choque térmico, y baja conductividad térmica. Aunque se prefiere un soporte que tenga superficie porosa, la superficie puede ser relativamente no porosa, pero en tal caso es deseable hacer la superficie rugosa para mejorar la adhesión de las composiciones depositadas.

20 El soporte puede ser de naturaleza metálica o cerámica, o una combinación de ellas. Los soportes preferidos, ya sean de forma esqueleto u otra, están compues-

tos primordialmente por óxido metálico refractario, incluyendo formas de óxido combinadas, por ejemplo aluminosilicatos. Entre los materiales de soporte adecuados se incluyen la cordierita, cordierita-alúmina alfa, nitruro de silicio, carburo de silicio, circon-mullita, es
5 podumeno, alúmina-sílice-óxido de magnesio, y silicato de circonio. Son ejemplos de otros materiales cerámicos refractarios adecuados la silimanita, silicatos de magnesio, circon, petalita, alúmina alfa y aluminosilicatos.
10 Aunque el soporte puede ser un producto cerámico vítreo, preferiblemente está sin vitrificar, y puede ser de forma esencialmente cristalina en su totalidad, y estar caracterizado por la ausencia de cualquier cantidad significativa de matrices vítreas o amorfas. Además, la estructura puede tener una porosidad considerablemente ac-
15 cesible, teniendo preferiblemente un volumen de poros al agua de al menos aproximadamente 10 por ciento. Tales soportes están descritos en la patente de los EE.UU. nº 3.565.830, aquí incorporada por referencia.

20 El área de la superficie geométrica, superficial o aparente de los soportes de tipo esqueleto o panel, incluyendo las paredes de los canales de flujo, es por lo general aproximadamente 0,5 a 6, y preferiblemente 1 a 5, metros cuadrados por litro de soporte. Este
25 área superficial es suficiente para la deposición de una

cantidad satisfactoria del compuesto o de la composición de catalizador acabada. La pluralidad de canales, aproximadamente 15,5 a 387,5, preferiblemente 23 a 77,5, por centímetro cuadrado de área de la sección recta, puede estar distribuída por toda la cara de la estructura, y frecuentemente define un área abierta mayor que el 60 por ciento del área total del soporte. Las paredes han de ser lo suficientemente gruesas para proporcionar rigidez e integridad a la estructura, manteniendo al tiempo un área superficial aparente buena. Por tanto, el espesor de pared está comprendido entre aproximadamente 0,05 y 0,6 mm. Los canales de flujo pueden ser de cualquier forma y tamaño consistentes con el área superficial deseada de la superficie, y deben ser lo bastante grandes para permitir el paso relativamente libre de la mezcla de reacción gaseosa; preferiblemente, la longitud de los canales es al menos aproximadamente 2,5 mm, para asegurar un contacto o tiempo de permanencia suficientes para causar la reacción deseada. Aunque los canales son generalmente paralelos, pueden ser multidireccionales, y pueden comunicarse con uno o más canales adyacentes.

En una manera de preparar estructuras provistas de composiciones catalíticas de la invención, se pone en contacto con el soporte una suspensión acuosa del compuesto calcinado, esencialmente insoluble en agua, de alúmina

y componente de estabilización. El contenido de sólidos en la suspensión forma un depósito adherente sobre el soporte, y el compuesto soportado resultante se seca o calcina una segunda vez, a una temperatura que proporcione un producto relativamente activo catalíticamente. El segundo secado o calcinación tiene lugar a una temperatura lo bastante baja para evitar una sinterización indebida de la mezcla. Las temperaturas de calcinación adecuadas son en general aproximadamente 300-700°C, para asegurar una actividad catalítica sin sinterización indebida, y de preferencia aproximadamente 400-600°C. Tras esta segunda calcinación, el revestimiento sobre el soporte tiene un área superficial de al menos aproximadamente 75 m²/g. Se pueden emplear menores temperaturas para secar el compuesto, si no se efectúa la segunda calcinación.

Tras haber secado o calcinado el soporte revestido, se añade un componente metálico del grupo del platino para reforzar la actividad catalítica del compuesto. El metal del grupo del platino se puede añadir al soporte revestido de la manera antes descrita. Preferiblemente, esta adición se hace a partir de una solución acuosa o en otro disolvente, para impregnar o depositar el componente metálico del grupo del platino sobre el soporte revestido.

Tras adición del metal del grupo del platino, la estructura resultante se seca y se puede calcinar una tercera vez, bajo condiciones que proporcionen una composición que tenga características que refuercen reacciones seleccionadas. Esta calcinación final estabiliza la composición de catalizador completada, de manera que durante las etapas iniciales de uso no se altera materialmente la actividad del catalizador. La temperatura de esta calcinación final ha de ser suficientemente baja para evitar la sinterización sustancial del revestimiento subyacente, lo que causaría una sustancial oclusión del componente metálico del grupo del platino. Así, la calcinación se puede efectuar a temperaturas de aproximadamente 300-700°C, de preferencia aproximadamente 400-600°C.

Un método alternativo para preparar las composiciones de catalizador de la invención, si se usa un soporte relativamente inerte, implica añadir el componente metálico del grupo del platino al compuesto calcinado antes de que el compuesto se deposite sobre el soporte. Por ejemplo, se puede preparar una suspensión acuosa del compuesto calcinado, y añadir el componente metálico del grupo del platino a la suspensión, y mezclarlo íntimamente con ella. El componente metálico del grupo del platino puede estar en la forma ya descrita, y se puede precipitar como se ha descrito antes. Luego se puede secar o cal

5 cinar la mezcla final, que contiene el metal del grupo del platino, para proporcionar una composición catalíticamente activa, en una forma adecuada para deposición sobre un soporte o para uso sin tal deposición, como catalizador acabado, ya sea en forma finamente dividida o en tamaño grande. Se pueden efectuar subsiguientes calcinaciones o secado, como se ha descrito antes. El material calcinado tiene generalmente un área superficial de al menos aproximadamente 25 m²/g, de preferencia al menos aproximadamente 75 m²/g.

10 Los siguientes son ejemplos del método general de preparación de algunos compuestos y composiciones catalíticas estabilizados representativos de la invención. Todos los tantos por ciento, partes y proporciones en la memoria y reivindicaciones adjuntas, son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

EJEMPLO I

20 Se prepara una pasta líquida estabilizada con puesta por SiO₂, Cr₂O₃, SrO y Al₂O₃. Se diluyen hasta 45 cc 15,0 gramos de sol de sílice coloidal Ludox LS. Se disuelven en la solución 3,95 gramos de CrO₃ (ácido crómico) y 3,60 gramos de nitrato de estroncio, y se diluyen para formar un volumen total de 80,3 ml. Se agitan 25 en la solución 51 gramos de polvo de Al₂O₃ activada, con

agitación constante durante 10 minutos. La solución total se evapora luego a sequedad con calor y bajo agitación, se transfiere a un horno de secado a 110°C y se seca durante la noche. Los sólidos secados se machacan luego a polvo. Luego se ensayan cinco gramos del compuesto, que contiene 7,5 por ciento de SiO_2 , 5 por ciento de óxido de cromo, 2,5 por ciento de óxido de estroncio y 85 por ciento de alúmina, para determinar la conservación del área superficial por calcinación a 1200°C durante 4 horas. Se halla que el área superficial tras la calcinación es 48,2 m^2/g .

EJEMPLO II

Se prepara una pasta líquida estabilizada compuesta por SnO , Cr_2O_3 , SrO y Al_2O_3 . Se disuelven 7,55 gramos de cloruro estannoso en 20 ml de agua que contiene 1 ml de HCl conc., y se disuelven 3,95 gramos de CrO_3 (ácido crómico) y 3,07 gramos de nitrato de estroncio. La solución y el total se diluye con H_2O , formando un volumen de 80,3 ml. Se agitan en la solución 51 gramos de polvo de Al_2O_3 activada, con agitación constante durante 10 minutos. Luego se evapora a sequedad la solución total, bajo calor y con agitación, se transfiere a un horno de secado a 110°C, y se seca durante la noche. Después, los sólidos secados se machacan a polvo. Luego se ensayan cinco gramos

del compuesto, que contiene 7,5% de SnO, 5% de óxido de cromo, 2,5% de óxido de estroncio y 85% de alúmina, para determinar la conservación del área superficial por calcinación a 1200°C durante 4 horas. Se halla que el área superficial tras la calcinación es 49,7 m²/g.

5

EJEMPLO III

Se prepara un compuesto que contiene SnO, óxido de cromo, óxido de bario y alúmina. Se disuelven en agua 38,34 gramos de Ba(NO₃)₂, por calentamiento a 55°C. Esta solución se diluye luego a 400 ml, y se añaden a la solución de bario 255 gramos de alúmina del comercio, que tiene un área superficial de aproximadamente 300 m²/g. La suspensión se mezcla durante aproximadamente 5 minutos, se seca durante 1 hora con calor, se transfiere a un horno y se seca a 110°C. Se recuperan 303 gramos, y estos se machacan a polvo. Este polvo se aparta para otras preparaciones. Se disuelven 2,52 gramos de cloruro estannoso en 20 ml de agua que contiene 1 ml de HCl conc. Se disuelven 3,95 gramos de CrO₃ en la solución, y se diluyen a 70 ml. Se añaden a la solución 61 gramos de mezcla A, es decir, la mezcla de alúmina-óxido de bario, con agitación durante 5 minutos. La suspensión se transfiere a un plato de evaporación, se seca con agitación durante una hora bajo una lámpara infrarroja, se transfiere a un horno y se seca a 110°C durante la noche. La mezcla secada contiene 2,5 por ciento en peso de SnO₂, 5 por ciento en peso de óxi

10

15

20

25

do de cromo, 7,5 por ciento en peso de óxido de bario y 85 por ciento en peso de alúmina. La mezcla se machaca a polvo, y una porción se calcina a 1200°C durante cuatro horas. El área superficial del polvo calcinado es 67,7 m²/g.

EJEMPLO IV

Se prepara un compuesto que contiene CaO, óxido de cromo, óxido de bario y alúmina. Se disuelven 25,57 gramos de Ba(NO₃)₂ en agua, por calentamiento a 55°C. Esta solución se diluye luego a 400 ml, y se añaden a la solución de bario 255 gramos de alúmina del comercio, que tiene un área superficial de aproximadamente 300 m²/g. La suspensión se mezcla durante aproximadamente 5 minutos, se seca durante 1 hora con calor, se transfiere a un horno y se seca durante la noche a 110°C. Se recuperan 291 gramos, que se machacan a polvo. Este polvo se aparta para otras preparaciones. Se disuelven 12,63 gramos de nitrato cálcico y 3,95 gramos de CrO₃ en agua, y se diluye a 70 ml. Se añaden a la solución 58,2 gramos de mezcla B, es decir, la mezcla de alúmina-óxido de bario, con agitación durante 5 minutos. La suspensión se transfiere a un plato de evaporación, se seca con agitación durante una hora bajo una lámpara infrarroja, se transfiere a un horno y se seca a 110°C durante la noche. La mezcla secada contiene 5 por ciento en peso de CaO, 5 por ciento en pe-

so de óxido de cromo, 5 por ciento en peso de óxido de bario y 85 por ciento en peso de alúmina. La mezcla se machaca a polvo, y una porción se calcina a 1200°C durante cuatro horas. El área superficial del polvo calcinado es 26,6 m²/g.

5

EJEMPLO V

Se prepara un compuesto que contiene óxido de estroncio-óxido de cromo-alúmina. Se disuelven 12,25 gramos de nitrato de estroncio y 3,95 gramos de CrO₃ (ácido crómico) en 80 ml de H₂O. Se añaden a la solución 51 gramos de alúmina con agitación constante durante 10 minutos. Luego se evapora la suspensión a sequedad con calor y agitación, se transfiere a un horno de secado a 110°C, y luego se seca durante la noche. Los sólidos secados, que contienen 10% de óxido de estroncio, 5% de óxido de cromo y 85% de alúmina, se calcinan luego durante 4 horas a 1200°C. Se halla que el área superficial tras tal calcinación es 27,0 m²/g.

10

15

EJEMPLO VI

Se prepara un compuesto que contiene SnO-óxido de cromo-alúmina. Se disuelven 10,05 gramos de cloruro estannoso en 20 ml de agua que contiene 1 ml de HCl conc. Se disuelven 3,95 gramos de CrO₃ (ácido crómico), y el total se diluye a 80 ml. Se añaden a la solución 51 gramos de alúmina, con agitación constante durante 10 minutos. Luego se evapora la suspensión a sequedad con calor y agi-

20

25

tación, se transfiere a un horno de secado a 110°C, y luego se seca durante la noche. Los sólidos secados, que contienen 10% de SnO, 5% de óxido de cromo y 85% de alúmina, se calcinan luego durante 4 horas a 1200°C. Se halla que el área superficial tras tal calcinación es 24,5 m²/g.

EJEMPLO VII

Se prepara un compuesto que contiene óxido de circonio, óxido de cromo, óxido de bario y alúmina. Se disuelven 12,78 gramos de Ba(NO₃)₂ en agua, calentando a 55°C. Esta solución se diluye luego a 400 ml, y se añaden a la solución de bario 255 gramos de alúmina del comercio, que tiene un área superficial de aproximadamente 300 m²/g. La suspensión se mezcla durante aproximadamente 5 minutos, se seca durante 1 hora con calor, se transfiere a un horno y se seca durante la noche a 110°C. Se recuperan los sólidos, y se machacan a polvo. Este polvo se aparta para otras preparaciones. Se disuelven en agua 9,18 gramos de nitrato de circonilo y 3,95 gramos de CrO₃, y se diluyen a 70 ml. Se añaden a la solución 55,40 gramos de la mezcla de bario-alúmina, y la suspensión se mezcla durante 5 minutos. Luego se evapora la suspensión a sequedad con calor y agitación, se transfiere a un horno de secado a 110°C, y se seca durante la noche. Los sólidos secados se muelen a polvo. Después se ensayan cinco gramos del compuesto, que contiene

5% de óxido de cromo, 2,5% de óxido de bario, 7,5% de óxido de circonio y 85% de alúmina, para determinar la conservación del área superficial por calcinación a 1200°C durante 4 horas. Se halla que el área superficial tras tal calcinación es 44,3 m²/g.

EJEMPLO VIII

Se prepara un compuesto por coprecipitación. La composición es 2,5 por ciento de SnO, 5 por ciento de óxido de cromo, 7,5 por ciento de óxido de bario y 85 por ciento de alúmina. Se añaden en serie a un litro de agua 187,7 gramos de nitrato de aluminio, 3,83 gramos de nitrato de bario y una solución de 1,26 gramos de cloruro estannoso en 45 ml de H₂O y 5 ml de HCl conc., y la solución se transfiere a un embudo de goteo. Se prepara una segunda solución disolviendo 7,90 gramos de nitrato de cromo en 1000 ml de H₂O. Esta solución se añade también a un embudo de goteo. Se prepara una tercera solución que contiene 400 ml de hidróxido amónico (28,3% de NH₃) y 1600 ml de agua, y se transfiere a un embudo de goteo. Se añaden 2000 ml de agua a un vaso de precipitados de 6 litros con agitación mecánica vigorosa. Luego se añaden ambas soluciones de nitrato, a temperatura ambiente, al agua del vaso de precipitados, durante un periodo de 30 minutos. La solución de amoníaco se añade concurrentemente con la solución de nitrato, a velocidad tal que se mantenga a 9,0 el pH de la suspensión

en el vaso de precipitados. Se continúa la agitación durante 15 minutos tras haberse completado la coprecipitación. Se deja que la suspensión repose durante la noche, y luego se filtra y se vuelve a suspender en 2 litros de agua. Se filtra la segunda suspensión, se elimina el exceso de agua y se seca durante cuatro días a temperatura ambiente. La torta de filtración se muele a mano hasta polvo, se seca durante 1 día a temperatura ambiente, y durante la noche a 110°C. El área superficial es buena tras calcinación a 1200°C durante 2 horas.

EJEMPLO IX

Se prepara exactamente como en el EJEMPLO I una tanda de dos kilogramos de compuesto. Se diluyen 50,0 gramos de ludox a 1500 ml. Se añaden 102,1 gramos de nitrato de estroncio y 131,6 gramos de alúmina junto con 246 ml de agua. La suspensión se agita en un mezclador Ross durante 1/2 hora a temperatura ambiente, se seca en un baño de vapor de agua con mezcla intermitente, y los sólidos recuperados se secan durante la noche en un horno a 110°C. Los sólidos secados se machacan a mano y se pulverizan mecánicamente. Luego se calcina el polvo a aproximadamente 750°C durante 4 horas. 120 gramos del polvo calcinado así preparado se mezclan con 211,5 ml de H₂O y 13,5 ml de HNO₃ conc., y se muelen en molino de bolas durante

la noche, en un jarro de molino de 1,9 litros, resultando una pasta líquida que tiene una viscosidad de 42,5 cps, un pH de 3,50 y una densidad de 1,41 g/ml. La parte líquida resultante se diluye con ácido nítrico al 1%, hasta una viscosidad de aproximadamente 13 cps. En esta pasta líquida diluida se sumerge durante 1 minuto un panel de circón-mullita de 25,4 x 76,2 mm, que tiene aproximadamente 1,9 corrugaciones por centímetro cuadrado de área de la sección recta, se escurre, se sopla con aire, se seca a 110°C durante 2-1/2 horas, y se calcina a 500°C durante 2 horas. El compuesto adherente es aproximadamente el 13% en peso del panel revestido total.

EJEMPLO X

Se prepara como en el EJEMPLO IX un panel revestido con la pasta líquida de compuesto de sílice-óxido de cromo-óxido de estroncio-alúmina. El panel revestido se sumerge luego en aproximadamente 51 ml de una solución que contiene 18 g de Na_2PdCl_4 . Tras reposar durante 15 minutos, con elevación y descenso intermitentes del panel a la solución, se retira el panel de la solución, se escurre, y se sopla el exceso de solución. El panel revestido se trata luego con bicarbonato sódico durante 15 minutos, se sopla el bicarbonato, y se lava hasta estar exento de cloruros usando agua desionizada. Luego se devuelve el panel a la solución de paladio y se sumerge como antes, y se trata

de nuevo con bicarbonato, se sopla el exceso y se lava hasta estar exento de cloruros. El panal impregnado resultante se seca durante la noche a 110°C. El catalizador acabado contiene 1,54% de PdO, basado en el aumento de peso.

5

En la TABLA I se presentan composiciones representativas preparadas por los mismos métodos expuestos en los ejemplos, y los resultados obtenidos tras calcinación a 1200°C:

10

15

20

25

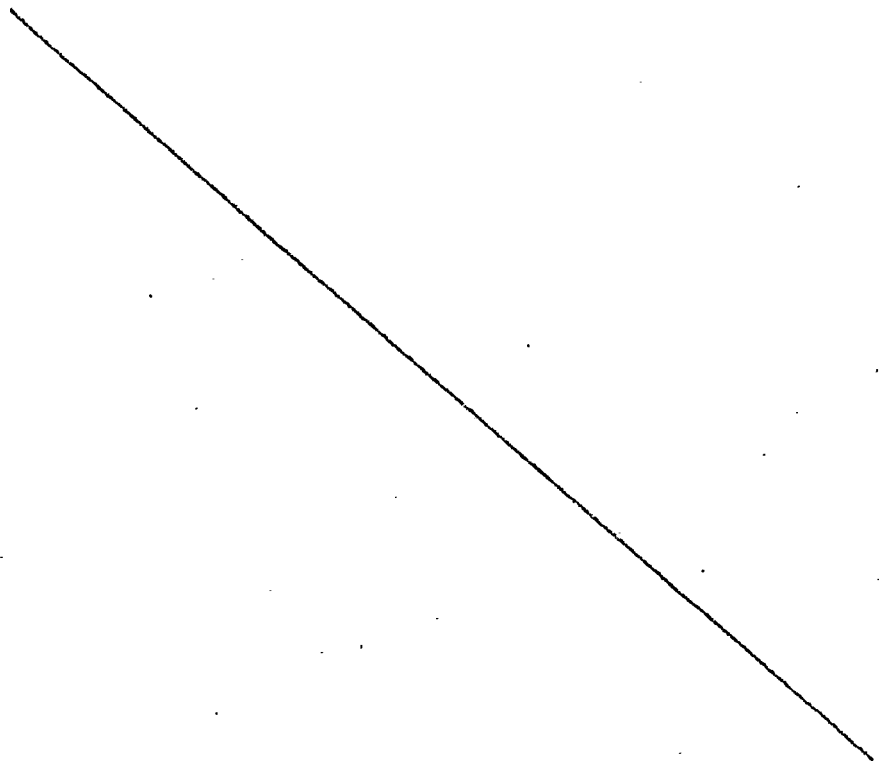


TABLA I

Áreas superficiales de compuestos

Nº	% Al ₂ O ₃	Composición química, %			Tiempo, horas	Calcimación final a 1200°C Área superficial, m ² /g
		IIA	IVA	VIB (óxido de cromo)		
1	100	--	--	--	4	8
2	85	5% CaO	5% SiO ₂	5%	4	20,1
3	85	1,5% SrO	8,5% SiO ₂	5%	4	43,5
4	85	2,5% SrO	7,5% SiO ₂	5%	4	48,2
5	85	7,5% SrO	2,5% SiO ₂	5%	4	36,4
6	80	2,5% SrO	7,5% SiO ₂	10%	4	37,6
7	85	2,5% SrO	7,5% SnO	5%	4	49,7
8	85	7,5% SrO	2,5% SnO	5%	4	36,7

TABLA I (continuación)

Áreas superficiales de combustos

Nº	Composición química, %				Tiempo, horas	Calcinación Final a 1200°C
	% Al ₂ O ₃	IIA	IVA	VIB (óxido de cromo)		
9	85	5% BaO	5% SiO ₂	5%	4	50,6
10	85	7,5% BaO	2,5% SnO	5%	4	67,7
11	85	0,5% BaO 2,5% SrO	2,5% SiO ₂	5%	4	32,2
12	85	10% SrO		5%	4	27,0
13	85	10% BaO		5%	4	25,1
14	85	5% BaO 5% CaO		5%	4	26,6
15	85	5% BaO 5% SrO		5%	4	21,4

TABLA I (continuación)

Áreas superficiales de compuestos

Nº	% Al_2O_3	Composición química, %				VIB (óxido de cromo)	Tiempo, horas	Área superficial, m^2/g
		IIA	IVA	IVB				
16	85		10% SiO_2		5% Cr_2O_3	4	21,3	
17	85		10% SnO		5% Cr_2O_3	4	24,5	
18	85	5% SrO		5% ZrO_2	5%	4	34,0	
19	85	2,5% BaO		7,5% ZrO_2	5%	4	44,3	
20	85	7,5% BaO		2,5% ZrO_2	5%	4	30,3	
21	85	5% SiO_2		5% ZrO_2	5%	4	24,0	
22	85	5% SnO		5% ZrO_2	5%	4	21,3	

Calcinación final a 1200°C

Área superficial, m^2/g

En la práctica de la invención, las composiciones catalíticas son particularmente útiles cuando se emplean en la oxidación a alta temperatura de combustibles carbonosos. Por ejemplo, se pueden usar ventajosamente en un método que emplee una combustión térmica, soportada catalíticamente, de combustible carbonoso, como se describe más completamente en la solicitud de patente pendiente serie nº 358. 411, presentada el 8 de mayo de 1973, de W.C. Pfefferle, cedida al cesionario de la presente, y la cual solicitud se incorpora aquí por referencia. Este método comprende la combustión esencialmente adiabática de al menos una porción de un combustible carbonoso, mezclado con aire, en presencia de una composición catalítica de la presente invención, a una temperatura de funcionamiento sustancialmente por encima de la temperatura de autoignición instantánea de la mezcla combustible-aire, pero por debajo de la temperatura que tuviese como resultado cualquier formación sustancial de óxidos de nitrógeno.

Las mezclas inflamables de la mayoría de los combustibles con aire son normalmente tales que se queman a temperaturas relativamente altas, es decir, aproximadamente 1815°C y más, lo que da inherentemente como resultado la formación de cantidades sustanciales de óxidos de nitrógeno o NO_x . Sin embargo, poco o nada de NO_x se forma en un sistema que quema el combustible catalíticamente, a

temperaturas relativamente bajas.

Para una reacción de oxidación catalítica verdadera se puede representar la temperatura frente a la velocidad de reacción. Para cualquier catalizador y conjunto de condiciones de reacción dados, a medida que se aumenta inicialmente la temperatura también se aumenta la velocidad de reacción. Esta velocidad de aumento es exponencial con la temperatura. A medida que se sigue elevando la temperatura la velocidad de reacción pasa luego por una zona de transición en la que los parámetros limitadores que determinan la velocidad de reacción se desplazan de catalíticos a transferencia de materia. Cuando la velocidad catalítica aumenta en tal magnitud que los reaccionantes no pueden ser transferidos a la superficie catalítica con la suficiente rapidez para ajustarse a la velocidad de reacción catalítica, la reacción se desplaza a un control por transferencia de materia, y la velocidad de reacción observada cambia mucho menos con más aumentos de temperatura. Entonces se dice que la reacción está limitada por la transferencia de materia. En las reacciones catalíticas controladas por la transferencia de materia no se puede distinguir entre un catalizador más activo y un catalizador menos activo, debido a que la actividad intrínseca del catalizador no determina la velocidad de reacción. Independientemente de cualquier aumento de la actividad ca-

talítica por encima del requerido para un control por la transferencia de materia, para el mismo conjunto de condiciones no se puede conseguir mayor velocidad de conversión catalítica.

5 Se ha descubierto que se puede conseguir una combustión esencialmente adiabática en presencia de un catalizador, a una velocidad de reacción muchas veces mayor que la velocidad limitada por transferencia de materia. Es decir, la combustión térmica soportada catalíticamente sobrepasa a la limitación de la transferencia de materia. Si la temperatura de funcionamiento del catalizador se aumenta sustancialmente en la región limitada por la transferencia de materia, la velocidad de reacción vuelve a aumentar exponencialmente de nuevo con la temperatura. Esto es una contradicción aparente de la tecnología de catálisis y las leyes de la cinética de transferencia de materia. Los fenómenos se pueden explicar por el hecho de que la superficie del catalizador y la capa de gas próxima a la superficie del catalizador está por encima de la temperatura a la que la combustión térmica tiene lugar a velocidad mayor que la velocidad catalítica, y la temperatura de la superficie del catalizador está por encima de la temperatura de autoignición instantánea de la mezcla de combustible-aire (definida más adelante). Las moléculas de combustible que entran en esta capa se queman

10

15

20

25

espontáneamente sin transporte a la superficie del catalizador. A medida que avanza la combustión, se cree que la capa se hace más profunda. La totalidad del gas se acaba elevando hasta una temperatura a la que tienen lugar reacciones térmicas en la totalidad de la corriente de gas, en vez de solo cerca de la superficie del catalizador. En este punto las reacciones térmicas continúan incluso sin más contacto del gas con el catalizador, a medida que el gas pasa por la zona de combustión.

El término "temperatura de autoignición instantánea" de una mezcla de combustible-aire, tal como se usa aquí y en las reivindicaciones adjuntas, se define significando que el desfase de ignición de la mezcla de combustible-aire que entra en el catalizador es despreciable en relación al tiempo de permanencia, en la zona de combustión, de la mezcla que experimenta combustión.

Este método puede emplear una cantidad de combustible equivalente, en poder calorífico, a aproximadamente 4809-16031 kg de propano por hora por metro cúbico de catalizador. No hay necesidad de mantener proporciones combustible-aire en el intervalo de inflamabilidad, y en consecuencia la pérdida de combustión (apagado) debida a variaciones de la proporción combustible-aire no es un problema tan serio como en los quemadores usuales.

La temperatura de llama adiabática de las mez-

clas combustible-aire a cualquier conjunto de condiciones (por ejemplo temperatura inicial, y en menor grado presión) está establecida por la proporción entre combustible y aire. Las mezclas utilizadas están generalmente dentro del intervalo de inflamabilidad, o son pobres en combustible, fuera del intervalo de inflamabilidad, pero puede haber casos de una mezcla de combustible-aire que no tenga un intervalo de inflamabilidad claramente de finido, pero que de todas formas tenga una temperatura teórica de llama adiabática dentro de las condiciones de trabajo de la invención. Las proporciones de combustible y aire cargados a la zona de combustión son típicamente tales que hay un exceso estequiométrico de oxígeno, en base a la conversión completa del combustible a dióxido de carbono y agua. Preferiblemente, el contenido de oxígeno libre es al menos aproximadamente 1,5 veces la cantidad estequiométrica necesaria para la combustión completa del combustible. Aunque el método se describe en relación al aire como componente no combustible, se entenderá bien que el oxígeno es el elemento requerido para mantener una combustión apropiada. Si se desea, se puede variar el contenido de oxígeno en el componente no combustible, y el término "aire", tal como aquí se usa, se refiere a los componentes no combustibles de las mezclas. La mezcla de combustible-aire introducida en la zona de

combustión puede tener tan poco como 10 por ciento en volumen de oxígeno libre, o menos, lo que puede suceder, por ejemplo, por utilización como fuente de oxígeno de una corriente residual en la que se haya hecho reaccionar una porción de este oxígeno. En operaciones de turbina, la proporción en peso entre aire y combustible cargados en el sistema de combustión es a menudo mayor que aproximadamente 30:1, y algunas turbinas se diseñan para proporciones aire-combustible de hasta aproximadamente 200:1 o más.

Los combustibles carbonosos pueden ser gaseosos o líquidos a temperatura y presión normales. Entre los combustibles hidrocarbonados adecuados se pueden incluir, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos de bajo peso molecular tales como metano, etano, propano, butano, pentano; gasolina; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno; nafta; combustible diesel; combustible para propulsión a chorro; otros destilados medios combustibles; combustibles más pesados hidrotratados; y similares. Entre los otros combustibles carbonosos útiles están los alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol; éteres tales como éter dietílico y éteres aromáticos tales como éter etilfenílico; y monóxido de carbono. Al quemar combustibles diluidos que contienen inertes, por ejemplo gas de carbón de pocas calorías, las

mezclas combustible-aire con temperaturas de llama adiabáticas dentro del intervalo aquí especificado pueden ser ricas en combustible o pobres en combustible. Si se utilizan mezclas ricas en combustible, se puede añadir al
5 efluente de la zona de catalizador aire o mezcla combustible-aire adicional, para proporcionar un exceso global de aire para la combustión completa de los componentes combustibles, a dióxido de carbono y agua. Como se ha
10 indicado antes, las reacciones térmicas continúan más allá de la zona de catalizador, con tal de que la temperatura del efluente sea sustancialmente mayor que la temperatura de autoignición instantánea.

La mezcla combustible-aire se pasa generalmente al catalizador de la zona de combustión a una velocidad de gas, antes de o en la entrada al catalizador, mayor que la máxima velocidad de propagación de llama. Esto se puede efectuar aumentando el flujo de aire, o por
15 diseño apropiado de la entrada a la cámara de combustión, por ejemplo restringiendo el tamaño del orificio. Esto evita el retroceso de llama que causa la formación de NO_x . Preferiblemente, esta velocidad se mantiene adyacente a
20 la entrada al catalizador. Las velocidades de gas lineales adecuadas son usualmente mayores que aproximadamente 0,9 metros por segundo, pero se debe entender que se pueden requerir velocidades considerablemente mayores, de
25 pendiendo de factores tales como temperatura, presión y

composición, Al menos una porción significativa de la combustión tiene lugar en la zona catalítica, y puede ser esencialmente sin llama.

5 El combustible carbonoso, que cuando se quema con una cantidad estequiométrica de aire (composición atmosférica) a la temperatura de entrada a la combustión tiene usualmente una temperatura de llama adiabática de al menos aproximadamente 1815°C, se quema de forma esencialmente adiabática en la zona de catalizador. Aunque la temperatura de autoignición instantánea de un combustible típico puede ser menor de 1093°C, es extremadamente difícil de conseguir en sistemas de combustión primaria prácticos una combustión adiabática estable del combustible a menos de aproximadamente 1815°C. Por esa razón es por lo que, incluso con turbinas de gas limitadas a temperaturas de funcionamiento de 1093°C, la combustión primaria es típicamente a temperaturas mayores que 2204°C. Como se ha indicado antes, la combustión se caracteriza en este método por usar una mezcla de combustible-aire que tiene una temperatura de llama adiabática sustancialmente por encima de la temperatura de autoignición espontánea de la mezcla, pero por debajo de la temperatura que tendría como resultado cualquier formación sustancial de NO_x . Los límites de esta temperatura de llama adiabática están regidos en gran parte por el tiempo de residencia y la presión.

10

15

20

25

Generalmente, las temperaturas de llama adiabáticas de las mezclas están en el intervalo de aproximadamente 927°C a 1760°C, y de preferencia son aproximadamente 1093°C a 1649°C. Trabajando a temperaturas mucho mayores que 1760°C resulta una significativa formación de NO_x , incluso con cortos tiempos de contacto; esto contrarresta las ventajas de la invención respecto a un sistema térmico usual. Sin embargo, es deseable una temperatura superior dentro del intervalo definido, debido a que el sistema requerirá menos catalizador y las reacciones térmicas son un orden de magnitud, o más, más rápidas, pero la temperatura de llama adiabática empleada puede depender de factores tales como la composición deseada del efluente y el diseño global del sistema. Así, se observará que un combustible que ordinariamente se quemaría a una temperatura tan alta que formarían NO_x , se quema con éxito dentro del intervalo de temperaturas definido, sin formación significativa de NO_x .

El catalizador usado en este método trabaja generalmente a una temperatura que se aproxima a la temperatura de llama adiabática teórica de la mezcla de combustible-aire cargada en la zona de combustión. La totalidad del catalizador puede no estar a esas temperaturas, pero preferiblemente una porción principal, o esencialmente toda la superficie del catalizador, está a tales temperaturas de funcionamiento. Esas temperaturas están usualmente

comprendidas entre aproximadamente 927-1760°C, de preferencia aproximadamente 1093°C a aproximadamente 1649°C. La temperatura de la zona de catalizador se controla controlando la combustión de la mezcla de combustible-aire, es decir, la temperatura de llama adiabática, así como la uniformidad de la mezcla. Los combustibles de energía relativamente mayor se pueden mezclar con mayores cantidades de aire, para mantener la temperatura deseada en una zona de combustión. En el extremo superior del intervalo de temperaturas parecen ser deseables tiempos de permanencia más cortos del gas en la zona de combustión, para disminuir las posibilidades de formar NO_x .

El tiempo de permanencia está regido en gran parte por la temperatura, presión, y producción espacial, y generalmente se mide en milisegundos. El tiempo de residencia de los gases en la zona de combustión catalítica y cualquier zona de combustión térmica subsiguiente puede ser menor que aproximadamente 0,1 segundos, de preferencia menor que aproximadamente 0,05 segundos. La velocidad espacial de gas puede estar a menudo, por ejemplo, comprendida entre aproximadamente 0,5 y 10 o más millones de metros cúbicos de gas total (temperatura y presión normales) por metro cúbico de zona de combustión total, por hora. Para una turbina estática que queme combustible diesel, los tiempos de permanencia típicos podrían ser aproximadamente 30 milisegundos o menos, mientras que en un motor de turbina de automóvil, que queme gasolina, el tiempo de

permanencia típico puede ser aproximadamente 5 milise-
gundos o menos. El tiempo de permanencia total en el sis-
tema de combustión debe ser suficiente para proporcionar
una combustión esencialmente completa del combustible,
5 pero no tan largo que de como resultado la formación de
NO_x.

Se ejemplifica un método que emplea el catali-
zador de la presente invención en una serie de experien-
cias en las que el combustible se quema de forma esencial-
mente completa, y se produce baja emisión de efluentes.
10 El sistema de combustión comprende una fuente de aire pre-
calentado suministrado a presión. Una porción del aire
se pasa por una tubería a la zona de combustión, y el res-
to se usa para enfriar y diluir el efluente de combustión.
15 Se atomiza gasolina combustible sin plomo en el aire que
pasa a la zona de combustión, en contracorriente con el
flujo de aire, para asegurar un mezclado íntimo.

El catalizador usado es del tipo de panel mo-
nolítico que tiene un diámetro nominal de 152 mm, y está
20 dispuesto dentro de un alojamiento metálico, en forma de
dos trozos separados cada uno de los cuales tiene canales
de flujo paralelos de 57 mm de longitud, que se extienden
por ellos. Entre esos trozos hay un pequeño espacio de
aproximadamente 6,4 mm. Ambos trozos de catalizador tie-
25 nen aproximadamente 15,5 canales de flujo por centímetro

cuadrado de sección recta, teniendo las paredes de los canales un espesor de 0,25 mm. Los catalizadores tienen composiciones similares, y están compuestos por un soporte de panal de circon-mullita, que lleva un compuesto que
5 contiene 85% de alúmina, 5% de óxido de cromo, 2,5% de óxido de estroncio y 7,5% de sílice, que contiene paladio, preparado de manera similar a la del EJEMPLO X.

Se toman medidas para poner en contacto el combustible, mezclado con una porción de la corriente de
10 aire total, con el catalizador. La porción de la corriente de aire total no mezclada con el combustible se añade al efluente de combustión inmediatamente después de su salida de la zona de catalizador. Este aire de dilución o secundario enfría al efluente de combustión, y se toman
15 muestras de la mezcla para análisis. Unos termopares están situados adyacentes a la entrada inicial en el catalizador y en la posición de muestreo, para detectar las temperaturas de estos puntos.

Los catalizadores se llevan a la temperatura de
20 reacción por contacto con aire precalentado, y subsiguientemente contacto con la mezcla aire-combustible, que causa combustión y elevó más la temperatura del catalizador. Los resultados obtenidos usando este sistema son buenos, y
hay bajas cantidades de contaminantes presentes en la emisión.
25

Los catalizadores de esta invención se pueden usar también para reacciones de oxidación seleccionadas, a menores temperaturas. En una oxidación típica se pueden emplear para favorecer la reacción de diversos materiales de alimentación químicos, por contacto del material o compuesto de alimentación con el catalizador, en presencia de oxígeno libre, preferiblemente oxígeno molecular. Aunque algunas reacciones de oxidación pueden tener lugar a temperaturas relativamente bajas, muchas se efectúan a temperaturas elevadas de aproximadamente 150°C a 900°C, y generalmente estas reacciones tienen lugar con el material de alimentación en fase vapor. Las alimentaciones son generalmente materiales que son susceptibles de oxidación y contienen carbono, y por tanto se pueden denominar carbonosos, ya sean de carácter orgánico o inorgánico. Los catalizadores de la invención son particularmente útiles para favorecer la oxidación de hidrocarburos, componentes orgánicos que contienen oxígeno, por ejemplo aldehídos, ácidos orgánicos y otros productos intermedios de combustión, tales como monóxido de carbono, y similares. Estos materiales están frecuentemente presentes en los gases de escape procedentes de la combustión de combustibles carbonosos, y por tanto los catalizadores de la presente invención son particularmente útiles para favorecer la oxidación de tales materiales, purificando así los gases de escape. Tal oxidación se puede efectuar po-

niendo en contacto la corriente de gas con el catalizador y oxígeno molecular o libre. El oxígeno puede estar presente en la corriente de gas como parte del efluente, o se puede añadir como aire o en alguna otra forma deseada, que tenga mayor o menor concentración de oxígeno. Los productos de tal oxidación contienen mayor proporción en peso entre oxígeno y carbono que en el material sometido a oxidación, y en el caso de la purificación de escapes estos productos de oxidación final son mucho menos perjudiciales que los materiales parcialmente oxidados. Se conocen en la técnica muchos de tales sistemas de reacción.

15

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:

20 1ª.- Método para la combustión de un combustible carbonoso, que comprende: formar una mezcla íntima de dicho combustible y aire: poner en contacto la mezcla
25 de combustible y aire resultante con un catalizador de

oxidación, a una temperatura suficiente para quemar dicha mezcla, consistiendo dicho catalizador de oxidación esencialmente en: (a) un compuesto calcinado de alúmina, catalíticamente activo; un primer componente de óxido metálico elegido del grupo que consta de un óxido de cromo, wolframio y mezclas de ellos; y un segundo componente de óxido metálico elegido del grupo que consta de un óxido de (i) un metal elegido del grupo que consta de calcio, estroncio, bario, silicio, estaño y mezclas de ellos, y (ii) mezclas de circonio con un metal elegido del grupo que consta de calcio, estroncio, bario, silicio, estaño y mezclas de ellos, habiendo sido formado dicho compuesto por calcinación a una temperatura de al menos 500°C y poseyendo un área superficial de al menos 20 m²/g cuando se calcina durante dos horas a 1200°C, y (b) una cantidad catalíticamente activa de un metal del grupo del platino incorporado en dicho compuesto calcinado después de la calcinación de dicho compuesto a una temperatura de al menos 500°C.

2^a.- Método según se define en la reivindicación 1^a, donde dicha combustión es una combustión térmica soportada catalíticamente, formando un efluente de gran energía térmica, estando dicho combustible en forma de vapor e íntimamente mezclado con aire; efectuándose dicha combustión bajo condiciones esencialmente adiabáticas y

estando caracterizada porque dicha mezcla de combustible-
aire tiene una temperatura de llama adiabática tal que,
al entrar en contacto con dicho catalizador, la tempera-
tura de funcionamiento de dicho catalizador está sustancial-
5 mente por encima de la temperatura de autoignición instan-
tánea de dicha mezcla de combustible-aire, pero por debajo
de la temperatura que diera como resultado cualquier for-
mación sustancial de óxidos de nitrógeno, que comprende:
poner dicha mezcla de combustible-aire en contacto con un
10 catalizador de oxidación, consistiendo dicho catalizador
de oxidación esencialmente en (a) un compuesto calcinado
de alúmina, catalíticamente activo; un primer componente
de óxido metálico elegido del grupo que consta de un óxido
de cromo, wolframio y mezclas de ellos; y un segundo compo-
15 nente de óxido metálico elegido del grupo que consta de un
óxido de (i) un metal elegido del grupo que consta de calcio,
estroncio, bario, silicio, estaño y mezclas de ellos, y (ii)
mezclas de circonio con un metal elegido del grupo que consta
de calcio, estroncio, bario, silicio, estaño y mezclas
20 de ellos, habiendo sido formado dicho compuesto por cal-
cinación a una temperatura de al menos 500°C y poseyendo
un área superficial de al menos 20 m²/g cuando se calci-
na durante dos horas a 1200°C, y (b) una cantidad catalíti-
camente eficaz de metal del grupo del platino, añadido al
25 mismo tras calcinación de dicho compuesto a una temperatura

de al menos 500°C.

3ª.- Método según se define en la reivindicación 2ª, que comprende además depositar dicho compuesto sobre un substrato relativamente inerte, para formar un revestimiento sobre él, antes de la adición de dicho metal del grupo del platino.

4ª.- Método según se define en la reivindicación 3ª, donde dicho substrato es un panal.

5ª.- Método para la combustión de un combustible carbonoso.

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

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

Madrid, 16. MAY 1976

P.A.

Alberto de Echevarría
Por Poder.
