

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 472.683	10 AT
	22	FECHA DE PRESENTACION 18-8-1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria aneja.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
-----------------	-----------	----------	---------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN CATALIZADOR EFECTIVO PARA LA DESCOMPOSICION ESPONTANEA DE HIDRAZINA"
--

71 SOLICITANTE (ES) SHELL OIL COMPANY (U.S.S.N. 571.879)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE One Shell Plaza, P.O. Box 2463, Houston, Texas 77001, EE.UU.
---

72 INVENTOR (ES) Warren E. Armstrong, Lloyd B. Ryland y Hervey H. Voge
---

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.612)
--

jga

POOR QUALITY

1                   Esta invención se refiere a la descomposición catalítica de hidrazina y trata de un catalizador nuevo y más ventajoso para favorecer esta descomposición. La invención se refiere también a un método mejorado para descomponer hidrazina e hidrazinas sustituidas con alcoholo  
5                   utilizando estos nuevos catalizadores.

                  La hidrazina y las hidrazinas sustituidas con alcoholo inferior son útiles como combustibles monopropul-  
santes para cohetes y otros dispositivos de empuje. Di-  
10                   chos compuestos se descomponen con desprendimiento de calor y energía, y pueden utilizarse para generación de gas para el accionamiento de turbinas así como para la operación de chorros de control de la orientación en el espacio para cohetes, naves espaciales, y similares. Los catalizadores que han sido propuestos para uso en el estímulo de estas descomposiciones tienen serios inconvenientes. Los catalizadores de metales del grupo del platino, por ejemplo, se proponen en las Patentes de los EE.UU. 3.081.595 y 3.086.945, entre otras. Tal como se han preparado hasta ahora, estos catalizadores no cumplen todos los requerimientos rigurosos para su empleo satisfactorio en dispositivos de empuje y generadores de gas. Estos requerimientos incluyen la capacidad para iniciar la descomposición de la hidrazina a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo, temperaturas de catalizador tan bajas como  $-17,8^{\circ}\text{C}$  con la hidrazina líquida a una temperatura tan baja como  $1,7^{\circ}\text{C}$ . El catalizador tiene que ser capaz también de al menos diez encendidos de un minuto cada uno a partir de arranques en frío con menos de 100 milisegundos de demora, y sin sobrepresión apreciable alguna al  
25  
30

1 comienzo. El catalizador debe ser además resistente a tem-  
peraturas del orden de 1093°C encontradas a menudo en la  
descomposición de la hidrazina. Ha de tener una resisten-  
5 cia física adecuada para soportar el tratamiento encontra-  
do en las aplicaciones de cohetes, y debe ser operable al  
cabo de aproximadamente un año en un medio espacial. Estos  
son requerimientos especiales que no son satisfechos total-  
mente por los catalizadores de descomposición de hidrazi-  
na preparados por los métodos anteriores convencionales.

10 Un objeto importante de la presente invención  
es la provisión de un catalizador que satisface los reque-  
rimientos que anteceden en la descomposición de la hidra-  
zina y las hidrazinas sustituidas, a las que se hace re-  
ferencia de aquí en adelante colectivamente como hidrazi-  
15 nas. Como la hidrazina es un producto químico relativamen-  
te estable que puede ser almacenado en depósitos sin ven-  
tilación durante largos períodos de tiempo, es necesario  
un catalizador muy activo para la ignición espontánea a  
los altos caudales empleados en los motores de cohetes.  
20 Adicionalmente, como la temperatura alcanzada en la des-  
composición de la hidrazina es elevada con relación a las  
que se encuentran en los procedimientos catalíticos nor-  
males, el catalizador tiene que poseer una estabilidad  
excepcional si ha de tener capacidad para un gran número  
25 de re-encendidos. Los nuevos catalizadores satisfacen es-  
tos requerimientos y tienen una vida efectiva larga como  
catalizadores espontáneos para la descomposición de hi-  
drazinas, siendo un catalizador espontáneo uno que inicia-  
rá y mantendrá la descomposición de las hidrazinas cuan-  
do se inyecten en el catalizador a los altos caudales

1 utilizados en los motores de cohetes y en las cámaras de  
generación de gas. Todavía otras ventajas de los nuevos  
catalizadores serán evidentes a partir de la descripción  
que sigue de la invención en la que algunos de los cata-  
5 lizadores adecuados se ilustran por ejemplos representati-  
vos que deben entenderse como no limitantes del alcance  
más amplio de la invención.

Se ha encontrado que un tipo especial de cata-  
lizador metálico de iridio depositado de un modo particu-  
10 lar y en una concentración típica elevada sobre una forma  
especial de soporte tiene una combinación excepcional de  
propiedades que hace que el mismo cumpla los requerimien-  
tos rigurosos que anteceden, en cuanto a la alta activi-  
dad y la satisfactoria estabilidad necesarias para un ca-  
15 talizador mejorado para la descomposición de las hidrazi-  
nas. Los nuevos catalizadores tienen como componente esen-  
cial un soporte que tiene una superficie específica,  $S_s$ ,  
en metros cuadrados por gramo, dada por la ecuación

$$S_s \geq 195 (C_p + 0,013 + 0,736 V_p)$$

20 donde  $C_p$  es la capacidad calorífica específica del sopor-  
te a aproximadamente 25°C en calorías por gramo y por gra-  
do C, y  $V_p$  es el volumen de poros en centímetros cúbicos  
por gramo.  $V_p$  no debe ser menor que 0,1. Con un soporte  
de esta clase, no sólo habrá un volumen de poros adecuado  
25 para la aplicación de la cantidad requerida del metal ca-  
talítico esencial en los nuevos catalizadores sin restrin-  
gir los poros de tal modo que interfiera con el contacto  
de las hidrazinas con el metal catalítico, sino que tam-  
bién habrá una subida de temperatura media deseable de  
al menos 20°C procedente del calor de humectación del vo-

1 lumen del catalizador poroso cuando los poros se llenan  
con hidrazina líquida en el instante del encendido. Con  
los nuevos catalizadores fabricados con soportes de esta  
clase, se obtiene una descomposición espontánea suave de  
5 las hidrazinas incluso en condiciones de encendido adver-  
sas.

El iridio presenta ventajas notables como metal  
catalítico en los nuevos catalizadores, no sólo cuando se  
utiliza como único metal catalítico, sino también en sus  
10 combinaciones especialmente efectivas con rutenio. En es-  
tas combinaciones es deseable emplear aproximadamente 30  
a 80 por ciento en átomos de iridio en la mezcla con ru-  
tenio. A fin de que el catalizador tenga la elevada acti-  
vidad deseada para la descomposición espontánea de las  
15 hidrazinas, es esencial que el iridio o una mezcla de iri-  
dio y rutenio esté presente en una cantidad comprendida  
entre 20% y aproximadamente 40% del peso del catalizador  
final. Este metal tiene que estar dispersado adecuadamen-  
te en la superficie del soporte si el catalizador ha de  
20 tener la estabilidad que permite que los nuevos cataliza-  
dores se utilicen satisfactoriamente durante muchos encen-  
didos sucesivos. El metal o metales tienen que estar de-  
positados como partículas individuales suficientemente  
separadas unas de otras de tal modo que las mismas no se  
25 sintericen o se suelden a las elevadas temperaturas alcan-  
zadas en la descomposición de las hidrazinas. Es sumamen-  
te deseable que el metal catalítico se distribuya unifor-  
memente sobre la superficie del soporte en partículas de  
aproximadamente 10 a aproximadamente 100 Å de diámetro,  
30 las cuales están separadas unas de otras por un promedio

1. de aproximadamente 20 Å a aproximadamente 200 Å. Es suma-  
mente ventajoso que el metal catalítico esté presente en  
partículas de aproximadamente 20 Å de diámetro, separadas  
aproximadamente 50 Å unas de otras. Aquí, se entiende que  
5 las separaciones significan distancias idealizadas medi-  
das a lo largo de superficies, y no distancias directas  
medidas a través de las paredes de los poros.

La distribución requerida del metal catalítico  
no puede obtenerse por los métodos convencionales de fa-  
10 bricación de catalizadores. Es necesario emplear métodos  
especiales que eviten el recubrimiento continuo más o me-  
nos uniforme de los soportes del catalizador con el metal  
que se produciría si se aplicaran los métodos de la téc-  
nica anterior de fabricación de catalizadores de descom-  
15 posición de hidrazina. Es necesario difundir la cantidad  
requerida del metal indicado o de la mezcla de metales  
indicada profundamente, en el interior de los poros del  
soporte elegido, y luego acumular hacia fuera desde el  
interior profundo una concentración cada vez mayor del me-  
20 tal o metales hasta que la concentración es muy alta en  
la porción exterior del soporte, particularmente en la  
porción de la película periférica de aproximadamente 0,5  
mm de espesor de las partículas del soporte. El soporte,  
que ventajosamente tiene forma de esferas o pellets (en  
25 lo sucesivo denominadas pastillas) cilíndricas, aunque  
son adecuadas otras formas o conformaciones, no debe es-  
tar cargado tan excesivamente con metal en esta porción  
de "piel" como para interferir indebidamente con la pene-  
tración de las hidrazinas que han de descomponerse. Pare-  
ce probable que la mayor parte de la descomposición de la

1 hidrazina tiene lugar en la "piel" de la pastilla, es decir en un espesor de 0,1-0,5 mm. El metal (o metales) que penetra(n) en la pastilla sirve probablemente para dos finalidades: (1) contribuye a la transmisión de calor a través de la pastilla, reduciendo así el choque térmico brusco en el soporte aislador; y (2) continúa catalizando la reacción después que cantidades relativamente pequeñas de la superficie exterior cargada más intensamente con metal se desprenden gradualmente por erosión en las igniciones sucesivas.

5

10

15

20

25

30

Un procedimiento particularmente ventajoso para producir los nuevos catalizadores hace uso de impregnaciones repetidas del soporte con soluciones diluidas de una sal de iridio con o sin una sal de rutenio. En cada impregnación, los iones que transportan el metal se adsorben en la superficie del soporte. Si se utiliza una solución concentrada, los iones del metal se agrupan en altas concentraciones y las partículas de metal resultantes formadas después de la descomposición y reducción son demasiado grandes o están demasiado próximas. Si la impregnación diluida se realiza simplemente por secado, quedan cristales de siembra que hacen que el depósito inmediatamente siguiente se deposite en los mismos puntos, con lo que se tropieza con las mismas dificultades que en el caso de la utilización de soluciones de una concentración excesivamente alta. Por esta razón, es necesario aplicar un tratamiento que altere los iones metálicos antes de la impregnación inmediatamente siguiente con la solución diluida. El tratamiento tiene que ser también tal que impida la redisolución de la sal depositada durante la impregnación

1 siguiente y que favorezca la deposición en puntos de la  
 superficie del soporte que no se hayan cubierto previamen-  
 te. En este tratamiento de impregnación múltiple, para un  
 comportamiento óptimo del catalizador final, es beneficio  
 5 so desgasificar las pastillas del soporte haciendo el va-  
 cío durante alguna de las impregnaciones iniciales, consi-  
 guiéndose así una mejor penetración de la solución de sal.

Las técnicas para conseguir una buena distribu-  
 ción del metal varían con el tipo de sal (o sales) metá-  
 10 lica(s) utilizada(s), las especies de iones presentes, y  
 sus distribuciones. Estas, a su vez, se ven afectadas por  
 la naturaleza del disolvente, el pH, la concentración de  
 sal, y por el hecho de si las soluciones de sal se "enve-  
 jecieron" o no antes de su utilización. Es importante que  
 15 se ajusten las condiciones de tal modo que se consiga una  
 penetración profunda de la pastilla al comienzo de las  
 impregnaciones múltiples, y que en estas etapas iniciales  
 no llegue a formarse un revestimiento exterior denso que  
 se oponga a este objetivo.

20 En este método de impregnación múltiple, es ver-  
 tajoso utilizar para las impregnaciones una solución de  
 una sal metálica que pueda descomponerse por calentamiento  
 a una temperatura inferior a aproximadamente 450°C, y des-  
 componer térmicamente de este modo la sal depositada des-  
 25 pués de cada impregnación. Entre las sales adecuadas de  
 iridio y rutenio que pueden utilizarse de esta manera, se  
 encuentran, por ejemplo,  $H_2IrCl_6$ ,  $H_3IrCl_6$ ,  $HIrCl_2(OH)_2$ ,  
 $IrCl_3 \cdot H_2O$ ,  $(NH_4)_3IrCl_6$ ,  $(NH_4)_2IrCl_5(H_2O)$ ,  $[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl$ ,  
 $[Ir(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$ ,  $RuCl_3$ ,  $H_3RuCl_6$ ,  $(NH_4)_3RuCl_6$ , y  
 30  $[Ru(NH_3)_4Cl_2]Cl$ . Se han obtenido resultados especial-

1 mente ventajosos con los cloruros. Son particularmente úti-  
les para la fabricación de los catalizadores de iridio pre-  
feridos el hexacloroiridato ( $H_2IrCl_6$ ), las soluciones fuer-  
tamente ácidas de tricloruro de iridio tales como  
5  $IrCl_3 \cdot 3HCl$  ó  $H_3IrCl_6$ , y el tricloruro de iridio hidratado.  
Mezclas de tricloruro de rutenio con cualquiera de estas  
soluciones de sales de iridio constituyen impregnantes es-  
pecialmente ventajosos para uso en la preparación de cata-  
lizadores que tengan estos dos metales sobre el soporte.

10 Soluciones de la sal o sales del metal seleccio-  
nado en agua exclusivamente, o en alcoholes acuosos o an-  
hidros tales, por ejemplo, como los alcoholes miscibles  
con el agua, metanol, etanol, alcohol isopropílico, alco-  
hol butílico terciario, etc, son útiles para las impregna-  
15 ciones múltiples. Como regla general, son adecuadas solu-  
ciones que contengan sales en una cantidad que proporcione  
aproximadamente 0,02 a aproximadamente 1 átomo-gramo del  
metal requerido o de la mezcla de metales requerida por  
litro, más ventajosamente alrededor de 0,1 a alrededor de  
20 0,6 átomos-gramo por litro.

Se ha encontrado que se obtienen catalizadores  
que contienen iridio de comportamiento global más satis-  
factorio en la descomposición de las hidrazinas si las so-  
luciones alcohólicas o acuosas se envejecen antes de ser  
25 utilizadas para impregnar el soporte. No sólo son más ho-  
mogéneas las soluciones y por tanto más adecuadas para la  
distribución uniforme del metal catalítico a través del  
soporte, sino que también los iones metálicos se adsorben  
a menudo menos fuertemente a partir de las soluciones en-  
vejecidas y por tanto son capaces de penetrar más gradual-  
30

1 mente a través de las pastillas del soporte y depositarse  
más uniformemente sobre el área de las superficies interior-  
res de toda la masa de las pastillas. Esto se ilustra en  
ensayos realizados que se refieren a la adsorción de solu-  
5 ciones acuosas de  $\text{IrCl}_3$  que contienen aproximadamente 0,02  
gramos de iridio por ml y 0,15 M con respecto al HCl aña-  
dido, sobre un soporte de alúmina. El mantenimiento en re-  
poso durante una noche produjo una solución homogénea. Par-  
tículas del soporte de alúmina, que tenían una superficial  
10 específica de  $156 \text{ m}^2$  por gramo, un volumen de poros de  
0,343 ml por gramo, una capacidad calorífica específica  
a  $20^\circ\text{C}$  de 0,18 calorías por gramo y por  $^\circ\text{C}$  y un intervalo  
de tamaños de 149 a 74 micras, se compactaron en una colum-  
na de 1 mm de diámetro interior para formar un lecho de  
15 20 a 22,5 cm de profundidad, sobre el cual se vertió la so-  
lución de cloruro de iridio. Después del paso de la solu-  
ción envejecida, la columna de alúmina tenía un color ver-  
de pálido claro a lo largo de 27 mm, azul a verde pálido  
a lo largo de los siguientes 69,9 mm, y finalmente amari-  
20 llo claro a lo largo de los siguientes 6,4 mm. Esto mues-  
tra una adsorción bastante débil y comprueba la observación  
de que ocurre una penetración rápida de las pastillas con  
este tipo de solución de sal. Un ácido más concentrado cau-  
só una extensión (o adelgazamiento) adicional de las ban-  
25 das de color, y un ácido más diluido una menor extensión.  
Catalíticamente se obtuvieron los resultados óptimos con  
 $\text{IrCl}_3$  exclusivamente con la solución de tipo ácido diluido.  
La adsorción de  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  a partir de una solución de alcohol  
isopropílico sobre el mismo soporte exhibió resultados si-  
30 milares. Con una solución reciente tuvo lugar una adsorción

1 muy intensa, quedando retenido sustancialmente el iridio  
en la cabeza de la columna, donde una sustancia oscura for-  
mó una banda de 12,7 mm. Con soluciones envejecidas, sola-  
mente estaba presente una traza de la sustancia oscura al  
5 comienzo de la columna, y había una banda extensa de color  
verde pálido. Así pues, los iones envejecidos, adsorbidos  
menos fuertemente, eran capaces de penetrar más profunda-  
mente en la alúmina. En la preparación del catalizador, es-  
to hace que el metal se deposite más uniformemente en los  
10 poros interiores.

El mecanismo por el cual se producen los cata-  
lizadores más ventajosos mediante el uso de soluciones en-  
vejecidas no se ha determinado por completo. En el caso de  
las soluciones alcohólicas, puede ser que tenga lugar una  
15 reducción de los iones metálicos del catalizador a espe-  
cies tales como  $\text{Ir}^{3+}$ , o que ocurra una formación lenta de  
un ión complejo. Cualquiera que sea la explicación para la  
mejora, usualmente es deseable que las soluciones utiliza-  
das para la impregnación se envejezcan durante al menos 24  
20 horas antes de su aplicación al soporte del catalizador  
elegido. Las soluciones recientes pueden depositarse inten-  
samente en un revestimiento denso en la superficie perifé-  
rica de las pastillas y así la penetración profunda desea-  
da es posible que no se consiga después de impregnaciones  
25 sucesivas.

Como se ha indicado previamente, el pH de la so-  
lución de impregnación tiene influencia sobre la deposición  
del metal o metales catalíticos en la superficie del sopor-  
te. Con sales de iridio tales como, por ejemplo, tricloru-  
ro de iridio hidratado, hexacloroiridato y tetracloruro de

1 iridio, es deseable un pH ácido comprendido en el interva-  
lo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4, siendo más  
ventajoso un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 3  
en la solución. Se produce un cierto aumento del pH de las  
5 soluciones acuosas residuales de hexacloroiridato después  
de la primera impregnación sucesiva de las pastillas de  
alúmina. Así, el ion hidrógeno al igual que la especie o  
especies iónicas que contienen iridio se adsorben en o  
reaccionan con la alúmina. El equilibrio probablemente se  
10 desplaza hacia especies de iridio polímeras, a causa de la  
disminución en la concentración del ion hidrógeno. Se ha  
observado un espesamiento gradual de las soluciones des-  
pués de muchas impregnaciones. Esto hace resaltar de nuevo  
la importancia de la penetración profunda de las pastillas  
15 al comienzo de la secuencia de impregnaciones sucesivas.

Sin embargo, pueden emplearse soluciones alcali-  
nas cuando se utilizan complejos amínicos de los metales.  
Así, existen ventajas en la utilización de soluciones de  
iridio-cloropentamina para la impregnación múltiple del  
20 soporte, y en este caso son adecuadas soluciones amoniaca-  
les que tengan un pH comprendido en el intervalo de apro-  
ximadamente 8 a aproximadamente 10.

En un método satisfactorio de realización de las  
impregnaciones múltiples, el soporte del catalizador selec-  
25 cionado se sumerge en la solución de sal del metal catalí-  
tico durante un período del orden de aproximadamente 10 a  
aproximadamente 60 minutos hasta que ha tenido lugar una  
penetración adecuada de los poros del soporte. La solución  
en exceso se vierte después en aproximadamente 1 a aproxi-  
30 madamente 20 minutos, y se seca el soporte en una corrien-

1 te de aire moderadamente caliente, preferiblemente entre  
aproximadamente 120 y aproximadamente 150°C. Las partículas  
parcialmente secas del soporte se calientan luego gradual-  
mente a una temperatura comprendida entre aproximadamente  
5 250 y aproximadamente 450°C para completar el secado y  
efectuar la descomposición parcial de la sal del metal ca-  
talítico. Usualmente son suficientes aproximadamente 10 a  
aproximadamente 60 minutos para completar esta operación,  
después de lo cual se enfría el soporte y se repite la  
10 misma serie de tratamientos hasta que se ha depositado la  
cantidad requerida de sal catalítica para proporcionar la  
cantidad necesaria de metal catalítico por su reducción  
subsiguiente como se ha indicado previamente. Usualmente  
se requerirán al menos siete impregnaciones separadas, y  
15 generalmente se encontrará que es más económico operar con  
una sola carga de solución de impregnación que se reutili-  
za hasta que ha sido consumida completamente por el sopor-  
te. Sin embargo, es posible también añadir continua o in-  
termitentemente solución de la sal de nuevo aporte del me-  
tal catalítico a la solución que se aplica al soporte, u  
20 operar de otras maneras que den la deposición deseada del  
metal catalítico descrita previamente.

Para la reducción final de los productos de des-  
composición depositados de la sal o sales metálicas de  
25 partida, puede utilizarse satisfactoriamente hidrógeno ga-  
seoso a aproximadamente 250 a 600°C. Más generalmente se  
prefiere comenzar la reducción con hidrógeno diluido con  
nitrógeno a aproximadamente 300°C y elevar la temperatura  
y la concentración de hidrógeno en los gases hasta que se  
30 completa la reducción por calentamiento a aproximadamente

1 550°C durante aproximadamente 30 minutos con hidrógeno sin diluir.

Los ejemplos que siguen ilustran adicionalmente métodos adecuados para la fabricación de los nuevos catalizadores y muestran algunas de sus ventajas.

#### EJEMPLO I

La preparación de un catalizador de iridio sobre alúmina por impregnación múltiple del soporte con una solución amoniacal de  $\text{IrCl}_3$  se llevó a cabo como sigue:

10 Se preparó una solución amoniacal que contenía 9,2 g de Ir/100 ml por disolución de 25,0 g de tricloruro de iridio que contenía 54,6% de Ir en 85 ml de agua calentando a 50°C, enfriando y añadiendo 60 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}3\text{N}$ . El soporte de alúmina tenía una superficie específica de

15 156 m<sup>2</sup>/gramo, un volumen de poros de 0,34 cc/g, y tenía la forma de pastillas cilíndricas de 3,18 mm de diámetro. La resistencia al aplastamiento de las pastillas individuales, medida entre placas planas, era como promedio de 7,71 kg. Se remojaron 55 g de soporte durante 10 minutos en la solución anterior, se escurrieron durante 5 minutos, se presecaron durante 2 a 5 minutos con una corriente de aire caliente y se secaron después durante 15 minutos en una sola

20 capa en una cápsula petri de 15 cm sobre una placa caliente ajustada a temperatura alta. Adicionalmente, la corriente de aire caliente procedente de una pistola de aire caliente se dirigió sobre el catalizador desde una distancia de 25 cm. El catalizador alcanzó una temperatura de aproximadamente 380°C, y se desprendieron humos de ácido y cloruro de amonio. El material se enfrió y se pesó.

1      llevó a cabo durante un total de seis veces para consumir  
la totalidad de la solución. Las pastillas se calentaron  
después en nitrógeno seco a 300°C y se redujeron con una  
mezcla de  $N_2-H_2$  (aproximadamente 1:10) que se hizo pasar  
5      sobre el catalizador a 300°C durante 1/2 hora, en el trans-  
curso de cuyo período se desprendió mucho HCl. Las pasti-  
llas se enfriaron en  $N_2$  y se dejó que se oxidaran luego  
por exposición al aire. Se lavaron después las pastillas  
con tres porciones de 100 cm<sup>3</sup> de agua. Se separó una pe-  
10     queña cantidad de cloruro de aluminio (probablemente oxi-  
cloruro), pero no se detectó nada de cloruro de amonio. La  
etapa de lavado puede ser innecesaria y se realizó en este  
caso para separar cualquier posible cantidad de cloruro de  
amonio no descompuesto (no se detectó nada). Las pastillas  
15     se secaron sobre la plancha caliente.

Se trataron luego las pastillas durante una se-  
gunda serie con una solución de tricloruro de iridio amo-  
niacal recientemente preparada, como se ha descrito ante-  
riormente. Esta serie requirió también seis tratamientos  
20     para adsorber la totalidad de la solución. Se llevaron a  
cabo la reducción y el lavado como se ha descrito arriba,  
y luego el catalizador final se calentó de nuevo a 300°C  
en  $N_2$  seguido por 1/2 hora en  $N_2/10 H_2$  a 300°C y finalmen-  
te 1/2 hora en  $H_2$  a 550°C.

25     Este catalizador tenía un contenido de iridio de  
32% en peso. En ensayos de descomposición de hidrazina en  
un reactor de empuje de 2,27 kg que tenía un cilindro de  
2,6 cm de diámetro interior por 6,75 cm de longitud a una  
temperatura de alimentación de 3° a 5°C y con un caudal  
30     de alimentación de hidrazina de 13,6 gramos por segundo,

1 se observó un encendido plenamente satisfactorio. El retar-  
do de la ignición en diez arranques con el reactor a tem-  
peratura comprendida entre 2° y 4°C fue inicialmente menor  
que 25 milisegundos, aumentando a 90 milisegundos al final  
5 de la serie. Se registraron presiones estacionarias de  
13,0-13,5 kg/cm<sup>2</sup> manométricos y no se observó sobrepresión  
alguna al principio. La descomposición de amoníaco fue 57  
a 62%, y las pérdidas de catalizador como finos fueron apro-  
ximadamente 1% por minuto de encendido.

10

#### EJEMPLO II

La necesidad de utilización de más de siete im-  
pregnaciones en la preparación de los catalizadores se de-  
muestra por los resultados siguientes obtenidos con cata-  
lizadores de iridio sobre alúmina preparados por el método  
siguiente.

15

Se prepararon los catalizadores por remojado de  
pastillas de alúmina del tipo descrito en el Ejemplo I en  
soluciones acuosas ácidas separadas de H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> durante 1  
hora. Las pastillas se escurrieron, se secaron por medio  
de una corriente de aire caliente y se descompusieron des-  
pués al aire a 380°C durante aproximadamente 1 hora. Se  
20 repitió 5 veces el procedimiento arriba descrito para el  
catalizador A utilizando una solución con una concentración  
de iridio de 22 gramos de Ir por 100 ml, y 20 veces para  
25 el catalizador B, en el que la concentración de la solu-  
ción de impregnación era 6 gramos de Ir por 100 ml. Des-  
pués de la impregnación final y la descomposición, cada  
catalizador se redujo en una corriente de hidrógeno a 500-  
550°C. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla  
siguiente, en la que los ensayos de descomposición de hi-  
drazina a que se hace referencia se llevaron a cabo en

1.	el reactor de empuje de 2,27 kg descrito en el Ejemplo I.		
	Catalizador	A	B
	Número de impregnaciones	5	20
5	Contenido de iridio del catalizador acabado, % en peso	32	33
	Quimisorción de hidrógeno, micromoles por gramo	100	370
	Actividad del catalizador	Acceptable	Satisfactoria
10	Retardo de la ignición, milisegundos para Número de Disparos 10 en la descomposición de la hidrazina	127	80
	Magnitud de pérdidas de catalizador, porcentaje por minuto	2,4	0,8
15	La gran diferencia en quimisorción de hidrógeno observada muestra la gran diferencia en el estado de subdivisión del metal depositado. Cuanto menor es el tamaño de las partículas del metal depositado, tanto mayor será el área disponible para la quimisorción de hidrógeno y también para la actividad catalítica en la descomposición de hidrazinas.		
20	El catalizador fabricado por cinco impregnaciones tenía una superficie específica de iridio sólo aproximadamente una cuarta parte de la del catalizador fabricado por veinte impregnaciones aun cuando el contenido total de iridio era aproximadamente el mismo. El diámetro medio de las partículas metálicas era aproximadamente 17 angstroms		
25	en el catalizador fabricado por veinte impregnaciones, lo que dió como resultado una descomposición notablemente superior de la hidrazina.		

EJEMPLO III

Los datos que siguen muestran los excelentes resultados obtenidos con un catalizador preparado a partir de una solución acuosa de hexacloriridato envejecida du-

1 rante una noche antes de la impregnación del mismo soporte  
de alúmina descrito en el Ejemplo I. La alúmina se había  
calentado en un horno de mufla a 700°C durante 1 hora. La  
solución de impregnación contenía 0,29 átomos-gramo de  
5 iridio por litro y era aproximadamente 0,3N en el ácido  
clorhídrico añadido. Se realizaron un total de 20 impreg-  
naciones y descomposiciones sucesivas, variando los tiem-  
pos de impregnación desde 5-10 minutos hasta 16 horas para  
consegur la penetración deseada de la sal metálica en las  
10 pastillas. El catalizador reducido contenía 35% de iridio  
metálico.

En el motor del reactor de empuje de 2,27 kg  
descrito en el Ejemplo I, el retardo de ignición en diez  
arranques con el reactor entre 2 y 4°C fue inicialmente  
menor que 40 milisegundos, aumentando a 80 milisegundos  
15 al final de la serie. Se registraron presiones uniformes  
de 13,0-13,3 kg/cm<sup>2</sup> manométricos y no se produjeron en ab-  
soluta sobrepresiones al comienzo. Las pérdidas de cata-  
lizador como finos fueron solamente 0,5% por minuto de  
20 encendido.

#### EJEMPLO IV

La utilidad de otras soluciones de sales de iri-  
dio como impregnantes en la preparación de los nuevos ca-  
talizadores se demuestra por los resultados siguientes ob-  
tenidos con catalizadores fabricados por el método general  
25 de los Ejemplos II y III utilizando el mismo soporte de  
alúmina y soluciones con 0,29 átomos-gramo de iridio por  
litro. El número de impregnaciones sucesivas varió desde  
17 a 20, y la sal depositada se descompuso por calentamien-  
to después de cada impregnación. Estos catalizadores con-  
30

1 — tenían 30 a 35% en peso de iridio sobre las partículas de  
3,18 mm que se utilizaron en un lecho de 45 cm<sup>3</sup> para la  
descomposición de la hidrazina con un caudal de alimenta-  
ción de hidrazina de 13,6 gramos/segundo. Las temperaturas  
5 de arranque fueron 2° a 490 para ambos, la alimentación y  
el catalizador, y cada encendido tuvo una duración de 60  
segundos.

25088

<u>Solución de impregnación</u>	<u>Número de encendidos</u>	<u>Intervalo de retardo en la ignición, (milisegundos)</u>	<u>Pérdidas de catalizador, % por minuto</u>
$\text{IrCl}_3$ en $\text{HCl}$ 0,02N acuoso	6	25-30	1,0
$\text{H}_2\text{IrCl}_6$ en alcohol isopropílico	7	20-30	0,9
$\text{H}_2\text{IrCl}_6$ en $\text{HCl}$ acuoso	10	20-45	0,3
$\text{IrCl}_3$ en agua	10	60-125	0,8
$\text{H}_2\text{IrCl}_6$ en $\text{HCl}$ acuoso	10	20-40	0,5
$\text{H}_2\text{IrCl}_6$ en $\text{HCl}$ acuoso	10	20-80	0,5

1

EJEMPLO V

5

Los resultados obtenidos con catalizadores fabricados con mezclas de iridio y rutenio metálicos aplicadas al soporte de alúmina del Ejemplo I de la misma manera general que en los Ejemplos II y III y ensayados para la descomposición de la hidrazina como se ha descrito en el Ejemplo I, son como sigue. En todos los casos, los catalizadores contenían 25-32% de rutenio más iridio, y se utilizaron más de diez impregnaciones en su preparación.

25088

<u>Solución de impregnación</u>	<u>Relación atómica Ru/Ir</u>	<u>Número de encendidos</u>	<u>Intervalo de retardo en la ignición (milisegundos)</u>	<u>Pérdidas de catalizador, % por minuto</u>
RuCl <sub>3</sub> en 10% de H <sub>2</sub> O-90% de IPA a)				
H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> en HCl 0,15N (acuoso) 0,2 <sup>b)</sup>	0,2 <sup>b)</sup>	13	89-117	0,6
RuCl <sub>3</sub> en 10% de H <sub>2</sub> O-90% de IPA				
IrCl <sub>3</sub> en HCl 0,3N (acuoso) 0,3	0,3	8	20-145	1,5
RuCl <sub>3</sub> en 10% de H <sub>2</sub> O-90% de IPA				
H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> en HCl 1,5N (acuoso) 0,21	0,21	5	20-179	2,8
RuCl <sub>3</sub> en 10% de H <sub>2</sub> O-90% de IPA				
H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> en HCl 0,15N (acuoso) 0,21	0,21	3	80	1,5
RuCl <sub>3</sub> en 10% de H <sub>2</sub> O-90% de IPA				
H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> en HCl 0,15N (acuoso) 0,21	0,21	2	125	1,9

a) Alcohol isopropílico.  
 b) Preparado a partir de alúmina de superficie específica 80 m<sup>2</sup>/g, volumen de poros de 0,29 cm<sup>3</sup>/g, y catalizador final lavado con HCl 0,1N.  
 c) Pérdida de peso más material fino que pasaba por un tamiz de 1,68 mm de abertura de malla.

1 EJEMPLO VI

5 Se fabricó un catalizador de descomposición de las hidrazinas adoptado especialmente para uso en motores de control pequeños que tenían sólo el bajo empuje (aproximadamente 0,454 kg o menor) necesario para el control de la orientación en el espacio, empuje suplementario mediante nonius y similares en los que periódicamente han de descomponerse pequeñas cantidades de hidrazina, por impregnación de gránulos de 1000-595 micras del soporte de alúmina del Ejemplo I con iridio al 31%, de acuerdo con el procedimiento descrito en dicho ejemplo, empleando una solución similar de tricloruro de iridio amoniacal y utilizando siete impregnaciones con una duración media de 15 minutos cada una.

15 Este catalizador se encendió muy bien en un pequeño reactor empleando 2,3 cm<sup>3</sup> de catalizador. A aproximadamente 3°C, al menos seis disparos de 9 segundos utilizando 8 ml de hidrazina por disparo se realizaron satisfactoriamente y se obtuvieron resultados igualmente satisfactorios al realizar nuevamente encendidos repetidos después que el catalizador había permanecido en el reactor durante seis semanas.

25 Si bien se ha insistido en el uso de soportes de alúmina en los ejemplos que anteceden debido a su superioridad en la producción de catalizadores especialmente activos y estables, se entenderá que la invención no se limita a los mismos, dado que pueden prepararse catalizadores nuevos ventajosos para la descomposición de las hidrazinas con otros soportes que tengan superficies específicas que estén de acuerdo con la fórmula dada anterior-

1 mente y un volumen de poros adecuado. Estos soportes in-  
cluyen, por ejemplo, óxido de zirconio, carburo de boro,  
nitruro de titanio, nitruro de zirconio, nitruro de boro,  
5 carburo de zirconio, carbono, boruro de zirconio, zircona-  
to de calcio, y soportes altamente refractarios similares.  
Entre las alúminas, son particularmente ventajosas las  
formas altamente estables derivadas de geles (tales como  
boehmita gelatinosa).

10 La invención no se limita tampoco a la descom-  
posición de hidrazina, sino que puede aplicarse a la des-  
composición de hidrazinas sustituidas tales como monome-  
til-hidrazina, dimetil-hidrazina asimétrica, y similares.  
Por tanto, se verá que la invención presenta muchas venta-  
15 jas y es susceptible de amplias variaciones. No está res-  
tringida a los ejemplos que se han dado a modo de ilustra-  
ción, ni por ninguna teoría propuesta en la explicación  
de las mejoras que se consiguen.

REIVINDICACIONES

1

5 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:

10 1ª.- Un procedimiento para producir un catalizador efectivo para la descomposición espontánea de hidrazina y capaz de al menos diez encendidos de un minuto cada uno a partir de arranques en frío con menos de 50 milisegundos de demora y sin sobrepresión alguna apreciable al comienzo, que comprende introducir en los poros de un soporte que tiene un volumen de poros de al menos 0,1 centímetro cúbico por gramo y una superficie específica, medida en metros cuadrados por gramo, igual a  $195 (C_p + 0,013 + 0,736 V_p)$ , donde  $C_p$  es la capacidad calorífica específica del soporte a aproximadamente 25°C en calorías por gramo y por grado C y  $V_p$  es el volumen de poros del soporte en centímetros cúbicos por gramo, una solución de una sal del grupo constituido por sales de iridio y mezclas de sales de iridio y rutenio, sal que experimenta descomposición a una temperatura inferior a 450°C, conteniendo dicha solución dicho metal en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,6 átomos-gramo de dicho metal por litro y teniendo un pH de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4, secar el soporte que contiene la solución para depositar dicha sal en los poros del mismo, calentar después el soporte para descomponer

15

20

25

30

1 la sal depositada, reimpregnar los poros del soporte con  
dicha solución de sal, secar nuevamente el soporte y des-  
componer la sal, repetir la impregnación del soporte con  
5 dicha sal, el secado del soporte reimpregnado y la descom-  
posición de la sal depositada al menos siete veces hasta  
que el catalizador contiene aproximadamente 20% a aproxima-  
damente 40% en peso de dicho metal, y calentar el cata-  
lizador en una corriente de hidrógeno gaseoso a una tempe-  
ratura comprendida entre aproximadamente 200 y aproxima-  
10 damente 500°C para convertir los productos de descomposi-  
ción de la sal depositada en metal catalíticamente activo.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 1ª, en el que las impregnaciones del soporte se  
realizan con solución de sal metálica que se ha envejeci-  
15 do al menos 24 horas antes de la inmersión del soporte en  
ella.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivin-  
dicación 1ª, en el que el soporte es alúmina y que compren-  
de sumergir pastillas de alúmina que tienen un volumen de  
20 poros de al menos 0,1 centímetro cúbico por gramo y una  
superficie específica, medida en metros cuadrados por gra-  
mo, igual a  $195 (C_p + 0,013 + 0,736 V_p)$ , donde  $C_p$  es la  
capacidad calorífica específica de la alúmina a aproxima-  
damente 25°C en calorías por gramo y por grado C y  $V_p$  es  
25 el volumen de poros de la alúmina en centímetros cúbicos  
por gramo, en una solución amoniacal de una sal de iridio  
que sufre descomposición a una temperatura inferior a 450°C,  
solución que contiene aproximadamente 0,02 a aproximadamen-  
te 0,6 átomos-gramo de iridio por litro y que tiene un pH  
30 alcalino, secar la alúmina resultante que contiene dicha

1 solución para depositar la sal de iridio en los poros de  
la misma, calentar luego la alúmina para descomponer la  
sal de iridio depositada, llevar a cabo la serie de eta-  
5 pas de impregnación, secado y descomposición de la sal de  
iridio depositada al menos siete veces hasta que las pas-  
tillas de alúmina contienen aproximadamente 20% a apro-  
ximadamente 40% en peso de iridio, y reducir finalmente  
la sal de iridio descompuesta a metal catalíticamente ac-  
10 tivo por calentamiento con hidrógeno a una temperatura  
comprendida entre aproximadamente 200°C y aproximadamente  
500°C.

4º.- Un procedimiento para producir un cataliza-  
dor efectivo para la descomposición espontánea de hidra-  
zina.

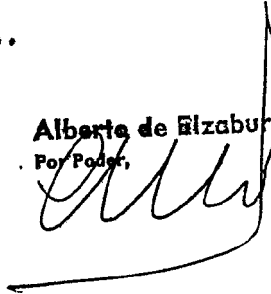
15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiséis hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11. ABR. 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder,



25

C C F

09049 30

POOR  
QUALITY