

A2

**DEMANDE  
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21)

**Nº 80 12701**

Se référant : au brevet d'invention n° 78 12878 du 25 avril 1978.

(54) Nouvelle masse de contact pour catalyse hétérogène.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). B 01 J 23/86.

(22) Date de dépôt..... 4 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 11-12-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SOCIÉTÉ LYONNAISE DES APPLICATIONS CATALYTIQUES, résidant en France.

(72) Invention de : Alain Lacroix.

(73) Titulaire : *Idem* (71)(74) Mandataire : Cabinet Germain et Maureau, Le Britannia, Tour C,  
20, bd Eugène-Deruelle, 69003 Lyon.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

La présente invention a pour objet une masse de contact pour catalyse hétérogène.

Une masse de contact comprend un catalyseur et son support.

5 La catalyse hétérogène est utilisée notamment dans le cadre d'appareils de chauffage destinés à produire de l'énergie calorifique sans flammes et à basse température par oxydation d'hydrocarbures.

10 Le catalyseur le plus efficace est constitué par le platine à l'état de mousse, qui peut être associé à un grand nombre de supports.

A titre secondaire et dans des conditions plus spécifiques, le palladium est également utilisé comme catalyseur.

15 Cependant, pour des raisons économiques, il a été imaginé d'utiliser des catalyseurs réalisés à partir d'éléments moins coûteux que le platine. C'est ainsi que le brevet principal concerne une masse catalytique dont le support est constitué par des fibres silico-alumineuses, 20 et dont le catalyseur est constitué par des oxydes d'éléments tels que le cobalt, le cérium, le chrome ou l'aluminium activés par du platine, voire par du palladium.

C'est ainsi qu'ont été réalisées avec succès les associations suivantes :

25 - platine-alumine  $Al_2O_3$  ;  
 - platine-oxyde de chrome  $Cr_2O_3$  et oxyde de cobalt  $Co_2O_3$  ;  
 - palladium-oxyde de cérium  $CeO_2$  ;  
 - platine-oxyde de cérium  $CeO_2$  ;  
 - platine-oxyde de chrome  $Cr_2O_3$ .

30 Ces masses catalytiques permettent de conduire une réaction d'oxydation d'hydrocarbures, tels que méthane, propane, butane, ou heptane à son terme ultime avec des rendements proches de l'unité.

Dans la plupart des techniques utilisées, dans le 35 domaine des appareils de chauffage ou d'autres systèmes destinés à produire de l'énergie calorifique par combustion catalytique, la mise en température de la masse de contact

s'effectue par inflammation d'une certaine quantité de gaz à la surface de celle-ci.

Dès que la température nécessaire à l'amorçage de la réaction est atteinte, la réaction se développe et progresse 5 sur toute la surface active de la masse catalytique. La réaction s'entretient ensuite d'elle-même tant qu'est maintenue l'alimentation en gaz.

Si cette technique de mise en condition de la masse active est simple de mise en oeuvre, elle présente, 10 néanmoins, l'inconvénient de laisser échapper des quantités plus ou moins importantes de gaz non brûlé. Le volume des imbrûlés est lié à la nature du support de catalyseur ainsi qu'à la nature du gaz de combustion. C'est ainsi qu'un hydrocarbure insaturé de type alcène, tel que le butène, 15 produira plus d'imbrûlés à l'amorçage de la réaction qu'un hydrocarbure saturé de type alcane. De même, un support de texture compact tel que l'amiante ou les fibres silico-alumineuses décrites au brevet principal, favorisera la mise à l'air libre d'hydrocarbures imbrûlés.

20 La présente invention vise à augmenter les performances de la masse de contact conforme au brevet principal en améliorant les conditions de mise en température de celle-ci.

A cet effet, la caractéristique essentielle de 25 l'invention consiste à associer aux éléments et oxydes cités dans le brevet principal de l'oxyde de manganèse  $Mn_3O_4$  qui contribue de façon remarquable à limiter la libération d'hydrocarbures imbrûlés lors de la mise en condition de température de la masse catalytique.

30 Ce gain d'activité catalytique est particulièrement remarquable en présence d'hydrocarbures insaturés et d'un support de catalyseur à texture compacte, par exemple constitué par des fibres silico-alumineuses.

Le résultat obtenu est tout à fait surprenant du fait 35 que l'oxyde de manganèse n'a pas, à l'état isolé, une activité d'oxydation catalytique très marquée.

Des essais effectués en milieu étanche ont montré

que, dans certains cas, l'émission des gaz imbrûlés pouvait être réduite de 75 %. Il a été constaté une réaction très vive qui conduit à une mise en température plus rapide que dans le cas traditionnel.

5 Il est également possible d'incorporer au catalyseur un inhibiteur de recristallisation choisi parmi les oxydes issus d'éléments à forte densité électronique.

Il est donné, ci-après, un certain nombre de compositions catalytiques conformes à l'invention et 10 destinées à être déposées sur un support de fibres silico-alumineuses, dans lesquelles les quantités indiquées des différents composants correspondent à la saturation du support. Ces quantités ne doivent donc pas être considérées comme présentant un caractère limitatif.

15 - Le catalyseur est constitué par du platine, de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_2\text{O}_3$  et de l'oxyde de manganèse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Le rapport des masses catalyseur/support est compris entre 0,0024 et 0,0075 pour le platine et de l'ordre de 0,033 pour chaque oxyde.

20 - Le catalyseur est constitué par du platine, de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  et de l'oxyde de manganèse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Le rapport des masses catalyseur/support est de l'ordre de 0,0076 pour le platine, 0,028 pour l'oxyde de cérium et 0,033 pour l'oxyde de manganèse.

25 - Le catalyseur est constitué par du platine, de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de l'oxyde de manganèse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Le rapport des masses catalyseur/support est compris entre 0,0024 et 0,0075 pour le platine, et de l'ordre de 0,05 pour chaque oxyde.

30 - Le catalyseur est constitué par du palladium, de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  et de l'oxyde de manganèse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Le rapport des masses catalyseur/support est de l'ordre de 0,012 pour le palladium et de 0,05 pour chaque oxyde.

35 - Le catalyseur est constitué par du platine, du palladium, de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  et de l'oxyde de manganèse  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Le rapport des masses catalyseur/support est de l'ordre de 0,0071 pour le palladium, 0,0008 pour le

platine et de 0,050 pour chaque oxyde.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre, le catalyseur est obtenu par immersion du support dans une solution alcoolique à 70-80° contenant des sels dissous de platine, 5 manganèse et des autres constituants, respectivement à l'état d'acide chloroplatinique et de nitrates, puis en effectuant un traitement thermique libérant le platine à l'état de mousse et les autres éléments sous forme d'oxydes.

Dans la mesure où le catalyseur contient un inhibiteur 10 de recristallisation, celui-ci est également mis en oeuvre sous forme d'un sel soluble, de manière à obtenir après traitement thermique une forme syncristallisée de tous les constituants.

Comme il ressort de ce qui précède, l'invention 15 apporte une grande amélioration à la technique existante en fournissant un catalyseur de prix de revient relativement bas puisque le nouvel élément qu'il comprend, à savoir le manganèse, est peu coûteux, tout en procurant des performances très intéressantes en minimisant l'émission 20 d'imbrûlés lors de la mise en température de la masse catalytique, notamment avec les hydrocarbures insaturés.

Comme il va de soi, l'invention ne se limite pas aux 25 seules compositions de la masse catalytique, ni à son seul procédé d'obtention, décrits ci-dessus à titre d'exemples ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes de composition et d'obtention.

## - REVENDICATIONS -

1. - Masse de contact pour catalyse hétérogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 du brevet principal, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, 5 de l'oxyde de manganèse  $Mn_3O_4$ .

2. - Masse de contact selon la revendication 1, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du platine, de l'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$ , de l'oxyde de cobalt  $Co_2O_3$  et de l'oxyde de manganèse  $Mn_3O_4$ , le rapport des 10 masses catalyseur/support étant compris entre 0,0024 et 0,0075 pour le platine et de l'ordre de 0,033 pour chaque oxyde.

3. - Masse de contact selon la revendication 1, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du 15 platine, de l'oxyde de cérium  $CeO_2$  et de l'oxyde de manganèse  $Mn_3O_4$ , le rapport des masses catalyseur/support étant de l'ordre de 0,0076 pour le platine, 0,028 pour l'oxyde de cérium et 0,033 pour l'oxyde de manganèse.

4. - Masse de contact selon la revendication 1, 20 caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du platine, de l'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$  et de l'oxyde de manganèse  $Mn_3O_4$ , le rapport des masses catalyseur/support étant compris entre 0,0024 et 0,0075 pour le platine, et de l'ordre de 0,05 pour chaque oxyde.

25 5. - Masse de contact selon la revendication 1, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du palladium, de l'oxyde de cérium  $CeO_2$  et de l'oxyde de manganèse  $Mn_3O_4$ , le rapport des masses catalyseur/support étant de l'ordre de 0,012 pour le palladium et de 0,05 30 pour chaque oxyde.

6. - Masse de contact selon la revendication 1, caractérisée en ce que le catalyseur est constitué par du platine, du palladium, de l'oxyde de cérium  $CeO_2$  et de l'oxyde de manganèse  $Mn_3O_4$ , le rapport des masses 35 catalyseur/support étant de l'ordre de 0,0071 pour le palladium, 0,0008 pour le platine et de 0,050 pour chaque oxyde.

7. - Masse de contact selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle contient un inhibiteur de recristallisation choisi parmi les oxydes d'éléments à forte densité électronique.

5 8. - Procédé de fabrication de la masse catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste à immerger le support dans une solution alcoolique à 70-80° contenant des sels dissous de platine, manganèse et des autres constituants, 10 respectivement à l'état d'acide chloroplatinique et de nitrate, puis à effectuer un traitement thermique libérant le platine à l'état de mousse et les autres éléments sous forme d'oxydes.

9. - Procédé selon l'ensemble des revendications 7 et 15 8, caractérisé en ce que, dans la mesure où le catalyseur contient un inhibiteur de recristallisation, celui-ci est également mis en oeuvre sous forme d'un sel soluble, de manière à obtenir après traitement thermique une forme syncristallisée de tous les constituants.