



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 28 de Febrero de 1.961, con el núm. 265.265

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR COMPONENTES COMBUSTIBLES DE
UN GAS"

5 El presente invento se refiere en su forma más amplia a un procedimiento para la eliminación de componentes combustibles de un gas. Más específicamente, el procedimiento está relacionado con la oxidación de mezclas gaseosas de escape que contengan hidrocarburos, de los motores de combustión interna.

10 Recientemente, se ha admitido la conveniencia e importancia de eliminar determinados componentes de los gases de escape de los automóviles. La combustión inevitablemente incompleta de los carburantes hidrocarbonados por los motores de gasolina o aceite pesado da lugar a la aparición de cantidades

265265



considerables de hidrocarburo sin quemar y otros productos perjudiciales que, salen a la atmósfera, como productos de desecho, a través del tubo de escape. Debido al número continuamente creciente de automóviles, en particular en las zonas urbanas, la expulsión de estos materiales perjudiciales a la atmósfera puede alcanzar proporciones importantes. Estos productos perjudiciales se cree que reaccionan con el oxígeno atmosférico, bajo la influencia de la luz solar, produciendo lo que se conoce ordinariamente como "smog" (niebla y humo). Los productos de combustión perjudiciales comprenden, por ejemplo, hidrocarburos no saturados, hidrocarburos parcialmente oxidados, como los alcoholes, cetonas, aldehidos y ácidos, también monóxido de carbono y diversos óxidos de nitrógeno y de azufre.

La expulsión de los gases de escape de los motores de los automóviles es un origen de contaminación de la atmósfera. Aunque se describe haciendo referencia particular a la conversión de dichos gases de escape, el presente invento es igualmente adaptable a la utilización con motores diesel, motores de butano, motores de gas natural y similares. Otros ejemplos de la expulsión de productos perjudiciales de desperdicio a la atmósfera comprenden los materiales de desecho de instalaciones fijas, como los grandes motores de combustión interna para el accionamiento de bombas, compresores y generadores, calderas de calor perdido e instalaciones de recuperación de energía de los gases de combustión. La utilización del presente invento es conveniente para mejorar los productos de desecho del tipo de los humos que escapan de diversas operaciones industriales, por ejemplo en la industria de estampado, la industria del curtido y diversas

265265



industrias químicas. Por ejemplo, en la industria de estampado, las tintas, colorantes y similares contienen hidrocarburos y otros compuestos químicos que, en la misma forma o en forma modificada, se acumulan en los alrededores y se dejan escapar a la atmósfera mediante soplantes o ventiladores.

Un ejemplo de un proceso químico que da lugar a productos de desecho gaseosos, al que se puede aplicar con éxito el presente invento, es la fabricación de anhídrido ftálico. Así, aunque el presente invento es particularmente adaptable para la conversión de una mezcla combustible que contenga hidrocarburos, saliente de un motor de combustión interna, también proporciona un nuevo método de mejorar una variedad de productos de desecho para su expulsión a la atmósfera.

El presente invento proporciona, así, un procedimiento de amplia utilidad para la eliminación de componentes combustibles de un gas y este procedimiento, de acuerdo con el presente invento, comprende el contacto de dicho gas mezclado con un gas que contenga oxígeno a temperatura de oxidación, con un catalizador en el que un óxido inorgánico refractario, que tenga una densidad aparente menor de 0,4 g por cm^3 , actúa como soporte de al menos un componente agregado elegido de los metales y óxidos metálicos que poseen actividad para favorecer la oxidación.

En una forma específica de realización del procedimiento de acuerdo con este invento, un gas residual que contenga compuestos orgánicos combustibles se pone en contacto, mezclado con aire, a una temperatura de oxidación esencialmente en el intervalo de 95 a 1095° C, con un catalizador en el que un óxido inorgánico refractario formado al menos predominantemente por alúmina y que tenga una densidad aparente en el

265265



5 intervalo de 0,15 a 0,35 g por cm³, constituye el componente predominante, en peso, del catalizador y sirve de soporte de, por lo menos, un compuesto adicional elegido de entre los metales y óxidos de metales de los grupos VIII y IB de la Tabla Periódica.

10 Un catalizador particularmente conveniente para su empleo en el procedimiento del invento comprende de 0,05% a 2,0% en peso, aproximadamente, de platino, de 1,0% a 10,0%, aproximadamente, en peso, de óxido de cobalto y un agregado de alúmina y de 1,0% a 3,0%, aproximadamente, en peso, de sílice, teniendo dicho agregado una densidad aparente esencialmente en el intervalo de 0,15 a 0,35 g/cm³. Asimismo, en una forma específica de realización, el presente invento se aplica a la conversión de los gases de escape hidrocarbonados desprendidos de un motor de combustión interna mezclando una corriente de los gases de escape con una corriente de aire y sometiendo la mezcla resultante al contacto anteriormente citado.

15 El catalizador a emplear puede colocarse convenientemente en un recipiente apropiado, o convertidor catalítico, e instalarse en el tubo de escape. El convertidor catalítico puede ser de flujo continuo, transversal o radial, y, en el caso de los gases de escape de los automóviles, puede sustituir o estar combinado con el silenciador usual. En una forma típica de realización, el aire de combustión se inyecta delante de la entrada del convertidor usualmente mediante un aspirador o algún sistema de compresión externa. Cuando se utiliza en otras aplicaciones, el catalizador puede disponerse en forma de lecho fijo en un recipiente adecuado o zona de reacción y los productos residuales, junto con aire, se hacen pasar a través del catalizador en flujo ascendente o descendente.

20

25

30 En otra forma de realización, el catalizador puede disponerse



5265

5 en un lecho fijo en la chimenea, u otros conductos de salida,
de una cámara de combustión, y los productos de combustión
gaseosos, que contienen los componentes combustibles, se
hacen pasar, junto con aire, a contacto con el catalizador
antes de salir a la atmósfera. Una gran variedad de factores
afectan a la estabilidad de los agregados catalíticos acti-
vos, cuyos factores son, generalmente, particulares del medio
en el que se emplee el catalizador. Por ejemplo, en los moto-
res de combustión interna de automóviles, se actúa, ordinaria-
mente, en un margen amplio de condiciones de velocidad y car-
gas y, por lo tanto, la eficacia de la combustión en los mis-
mos varía considerablemente. La velocidad espacial y la tempe-
ratura de los gases de escape, así como la concentración del
material combustible, variará también en amplios límites. El
catalizador debe ser capaz de soportar temperaturas elevadas
del orden de 870° e, incluso, tan elevadas como 1095° y, de
preferencia, debe poseer actividad máxima a temperaturas
esencialmente inferiores. El catalizador debe tener una
temperatura umbral de activación relativamente baja, con ob-
jeto de que las reacciones de conversión se inicien por sí
mismas en un tiempo mínimo a partir del arranque en condi-
ciones relativamente frías. Por lo tanto, el catalizador
debe operar necesariamente de un modo satisfactorio a tempe-
raturas que varían desde unos 95° C hasta temperaturas tan
elevadas como 1095° C.

El agregado catalítico del presente invento se carac-
teriza por el hecho de que contiene, al menos, un componente
metálico, catalíticamente activo, que es un componente ele-
gido de entre los metales y óxidos metálicos que tengan acti-
vidad para favorecer la oxidación. Estos componentes deben dis-



285265

tinguirse de aquellos componentes que se designen aquí como
óxidos inorgánicos refractarios, y que se emplean con objeto
de proporcionar un material de soporte apropiado para los
"componentes metálicos catalíticamente activos". Uno de
5 los aspectos esenciales del presente invento es que dicho
componente agregado se mezcla con un portador de óxido in-
orgánico refractario, que tiene una densidad aparente de
menos de 0,4 g/cm³.

10 El componente agregado, elegido de entre los metales
y óxidos metálicos que tengan actividad para favorecer la
oxidación, y presente en el catalizador, puede ser uno o
más de los metales y/o óxidos de los metales que siguen:
platino, paladio, rutenio, rubidio, osmio, iridio, hierro,
cobalto, níquel, cobre, vanadio, cromo, molibdeno, tungste-
15 no, plata y oro. Además del soporte de un óxido inorgánico
refractario y uno o más de los metales y óxidos de metales
anteriores, el catalizador puede contener, a sí mismo, por lo
menos otro componente elegido de entre los metales alcalinos
y alcalinotérreos y sus óxidos.

20 Los óxidos inorgánicos refractarios poseen caracte-
rísticas físicas particulares que permiten fácilmente la
adaptación de los mismos al ambiente que existe en el fun-
cionamiento de un vehículo de motor. Por ejemplo, una caracte-
rística física conveniente es que las temperaturas muy ele-
25 vadas no afecten aparentemente a la capacidad del material
para que funcione en la forma deseada. Para la utilización
en el catalizador del presente invento, el material soporte
formado por un óxido inorgánico refractario debe fabricarse
mediante un método apropiado, incluyendo métodos de fabrica-
30 ción separados, sucesivos o de coprecipitación. Puede compren-



265265

der sustancias que existan en estado natural, como las tierras o arcillas, y puede o no activarse antes de su empleo mediante uno o más tratamientos, incluyendo el secado, calcinado, tratamiento con vapor o tratamientos particulares con diferentes reactivos inorgánicos y orgánicos. Independientemente del método particular de fabricación del óxido inorgánico refractario, un aspecto esencial del presente invento, según se indicó, es que dicho material de soporte posea una densidad aparente menor de $0,4 \text{ g/cm}^3$. Los resultados más beneficiosos se obtienen mediante el empleo de un óxido inorgánico refractario que tenga una densidad aparente esencialmente en el intervalo de $0,15$ a $0,35 \text{ g/cm}^3$. En una forma preferida de realización, el agregado catalítico del presente invento utiliza un material soporte de un óxido inorgánico refractario, que contenga alúmina; tal como se emplea aquí se pretende que el término "alúmina" incluya el óxido de aluminio poroso en los diversos estados de hidratación. Además de la alúmina, pueden emplearse otros óxidos inorgánicos refractarios, junto con la alúmina o en lugar de ella. Se prefiere, sin embargo, que el óxido inorgánico refractario contenga, al menos, una parte de alúmina. Otros óxidos inorgánicos refractarios apropiados incluyen la sílice, óxido de boro, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de hafnio y mezclas de dos o más. La adición o incorporación de alguno de estos óxidos inorgánicos refractarios a la alúmina depende, en general, de que se desee agregar a la misma determinadas características físicas y/o químicas.

Parece ser que el catalizador del presente invento se mejora mediante la utilización de un material de soporte que comprenda alúmina y pequeñas cantidades de sílice; cuan-



265265

do se emplee en combinación con alúmina, la sílice se hallará presente en el material soporte en una cantidad en el intervalo de un 0,5% a un 10,0% en peso del mismo. Se prefieren cantidades intermedias de sílice y se hallarán en el intervalo de 1,0 a 3,0% en peso, aproximadamente. El método particular empleado para la fabricación de la alúmina y/u otro material refractario, no se considera como una característica esencial del presente invento. La alúmina puede tomar cualquier forma que se desee, como, por ejemplo, esferas, píldoras, fragmentos de extrusión, polvo o gránulos. La forma preferida para la alúmina es la de esferas y las esferas de alúmina pueden fabricarse continuamente por el método conocido de goteo en aceite, que se describe con detalle en la patente de los EE.UU. núm. 2.620.314. Dichas partículas se someten, generalmente, a tratamientos específicos de envejecimiento. En una forma de realización, el material refractario de densidad aparente baja, necesario en el presente invento, puede obtenerse efectuando dichos tratamientos de envejecimiento a presión suficiente para mantener el agua en fase líquida y a una temperatura superior a unos 99° C. Con objeto de simplificar, la discusión siguiente se referirá al empleo de alúmina, o alúmina en combinación con sílice, como material de soporte de óxido inorgánico refractario. Según se indicó aquí anteriormente, solamente es esencial que el óxido inorgánico refractario, independientemente de su composición en componentes, posea una densidad total aparente menor de $0,4 \text{ g/cm}^3$.

Si se desea, puede combinarse halógeno con la alúmina y puede añadirse en cualquier forma apropiada, antes o después de la incorporación del componente o componentes metálicos catalíticamente activos. La adición de halógeno se lleva a cabo

265265



5 generalmente mediante el empleo de un ácido, como el fluoruro amónico o cloruro amónico. El halógeno puede incorporarse a la alúmina durante la preparación de esta última, como ocurre cuando el óxido inorgánico refractario se prepara a partir de un hidrosol que contenga halogenuro. Dicho método representa una forma conveniente de agregar el halógeno, mientras que, al mismo tiempo, se fabrica la alúmina. Por otra parte, el halógeno puede agregarse al óxido refractario durante la impregnación del mismo con los componentes metálicos catalíticamente activos. Así, cuando la alúmina de baja densidad se prepara a partir de un hidrosol de alúmina, que tenga una relación en peso de aluminio a cloruro superior a 1,3, el empleo de dicho método incorpora fácilmente el cloruro cuando este último se desea como halógeno.

15 Los componentes metálicos activos catalíticamente pueden añadirse al soporte de óxido inorgánico refractario en cualquier forma apropiada que sea conveniente. Los componentes metálicos, activos catalíticamente, pueden combinarse con el material soporte por métodos de precipitación separada simultánea o sucesiva. Cuando se empleen técnicas de impregnación, puede haber una o más soluciones de impregnación que contengan uno o más de los componentes metálicos catalíticamente activos. Por ejemplo, cuando el catalizador ha de contener platino y cobalto, el platino puede impregnarse en el material soporte, calcinarse posteriormente, realizando, a continuación, una segunda impregnación que incorpore el componente de cobalto. Existen muchas variaciones en el método de preparar una gran variedad de agregados catalíticos y son bien conocidos en la práctica anterior. Estas no necesitan describirse con detalle, aquí, ya que no se reivindican ningún método determinado de fabrica-

20

25

30



ción del catalizador empleado.

Cada componente metálico u óxido metálico, activo catalíticamente, utilizado en la preparación del catalizador del presente invento, se hallará presente en el intervalo desde 0,01% a 20,0% en peso, aproximadamente, del mismo. Cuando el componente metálico se elija del grupo del platino, se hallará presente en una cantidad en el intervalo desde 0,05% a 2,0% en peso, aproximadamente, del mismo. Cuando se emplee platino, puede agregarse al material de soporte de alúmina mezclando el último con una solución acuosa de ácido cloroplatínico. Pueden utilizarse en la solución de impregnación otros compuestos de platino solubles en agua, o de los otros componentes de metal noble, por ejemplo cloroplatinato amónico, cloruro platinoso, cloruro platínico o dinitrito-diamminoplatino. Cuando el catalizador haya de contener otros componentes metálicos, como los indicados aquí anteriormente, el catalizador puede prepararse mezclando compuestos solubles en agua de estos componentes, particularmente los nitratos, sulfatos, cloratos, cloruros o carbonatos y empapando las partículas del óxido inorgánico refractario, calentando, a continuación, para formar los correspondientes óxidos de los componentes metálicos. Aunque no se conoce la forma exacta en la que se combina el componente metálico con el material refractario, se cree que existe en alguna asociación física o complejo químico con el mismo. Así, el platino u otro metal del grupo del platino puede estar presente como tal o como compuesto químico o en asociación física con el óxido inorgánico refractario, o con los otros componentes metálicos catalíticamente activos, o en alguna combinación con ambos.

Los otros componentes metálicos, junto con el componen-



23565

te del grupo del platino, o en lugar de él, se hallarán presentes, en general, en una cantidad de 0,01% a 20,0% en peso y, de preferencia, en una cantidad en el intervalo desde 1,0% a 10,0% en peso, calculada como óxidos de los mismos. Por lo tanto, un catalizador particular del presente invento puede ser alúmina que contenga de 1,0% a 3,0% en peso, aproximadamente, de sílice, mezclada con 0,05% a 2,0% en peso, aproximadamente, de platino, de un 1,0% a 5,0% en peso de óxido de cobre y de 1,0% a 5,0% en peso, aproximadamente, de óxido de cobalto.

Los ejemplos siguientes se indican con objeto de ilustrar más el método del presente invento y de indicar los beneficios conseguidos mediante la utilización del mismo.

Se valoraron diversos agregados catalíticos por medio de un ensayo proyectado particular para simular las condiciones reales de funcionamiento del automóvil. El procedimiento de ensayo comprendía la utilización de un dinamómetro standard, mediante el cual se cargó o accionó un motor de gasolina de 8 cilindros mediante un motor-generador. Se ensayó, aproximadamente, una porción de 550 cc de cada catalizador, individualmente, colocándolo en un recipiente cilíndrico, o convertidor, que tenía un diámetro interior de, aproximadamente, 10,2 cm, y todo el aparato se conectó en serie en el tubo de escape del motor. El catalizador se dispuso en el convertidor sobre una rejilla soporte con una altura del lecho de unos 5 a 7,5 cm. Por encima del lecho del catalizador, se colocó una segunda rejilla, con objeto de separar el catalizador de una capa de 0,635 cm de bolas cerámicas, empleadas para facilitar la distribución uniforme de los gases de escape que atraviesan el aparato en forma descendente. El aire de combustión se forzó



a la entrada del convertidor y su velocidad de paso se ajustó de manera que la temperatura media del lecho de catalizador se mantuviese en el intervalo desde unos 425° C a unos 870° C. Con objeto de facilitar la comparación de los procedimientos de valoración catalíticos, la velocidad de paso del aire de combustión se mantuvo constante, aproximadamente, a 2,72 kg. por hora, de manera que la temperatura del lecho de catalizador se mantuviera, aproximadamente, a unos 482° C. El carburante empleado en el procedimiento de ensayo fué una gasolina comercial de primera calidad que contenía 0,398 ml de tetraetil-plomo por litro. Como la concentración de los hidrocarburos sin quemar y de los productos no convenientes en los gases de escape, así como el caudal de los mismos, varía de acuerdo con el estado físico del motor, es decir, si está en ralenti, acelerándose, en marcha normal o desacelerándose, el procedimiento de ensayo se facilitó aún más procurando una carga constante durante todo el periodo de ensayo. Se tomaron muestras de los gases de entrada y salida del convertidor a intervalos diferentes durante el procedimiento de ensayo, y se analizó el contenido en hidrocarburos, refiriéndose aquí el término "hidrocarburo" a todos los hidrocarburos saturados, no saturados o parcialmente oxidados, como se indicó aquí anteriormente. Se determinó, asimismo, el contenido en monóxido de carbono de los gases de escape. El motor de combustión interna funcionó durante un período total de 40 horas, durante cuyo tiempo se hicieron pasar a su través 136 kg de carburante de primera calidad; se tomaron medidas con objeto de que el carburante se consumiera a una velocidad constante de, aproximadamente, 3,4 kg por hora. Se tomaron muestras de los gases de entrada y de salida del convertidor a intervalos diferentes



235265

de tiempo, y se analizó el monóxido de carbono y los hidrocarburos según se indicó anteriormente.

Un resultado inherente a la utilización del pequeño volumen de catalizador empleado en el procedimiento de valoración anterior, es que la velocidad espacial de los gases de escape que entran en contacto con el catalizador es considerablemente superior a la que se encontraría ordinariamente en condiciones normales de funcionamiento. Por consiguiente, las conversiones en tanto por ciento obtenidas durante el empleo real en los silenciosos de escape de los automóviles sería considerablemente superior al de los ejemplos presentes. Los datos obtenidos de cada ensayo de 40 horas se representaron en coordenadas semilogarítmicas y se obtuvo una curva representada por la ecuación:

$$c = ac^{-t/k}$$

En donde, $k = 1/\text{pendiente}$,

$a = \%$ de conversión inicial (extrapolada),

$c = \%$ de conversión en el tiempo (t), y

$t =$ tiempo en horas.

La ecuación anterior se emplea para calcular el valor de "k" para cada agregado catalítico individual. Un descenso de la pendiente de la curva, que resulta de los datos obtenidos, o inversamente un aumento del valor de "k", indica un catalizador que posee un grado mayor de estabilidad en la conversión de los productos de combustión hidrocarbonados procedentes de los gases de escape de un motor de combustión interna.

EJEMPLO I

Se preparó un catalizador obteniendo primeramente una



265265

solución de impregnación que contenía 17,9 g de nitrato de cobalto hexahidratado disueltos en agua y 14,8 ml de ácido cloroplatínico, que contenían 0,0624 g de platino por ml. La solución resultante se diluyó con agua hasta un volumen total de 700 ml. y se empleó en una técnica de impregnación única utilizando 230 g de esferas de alúmina, fabricadas de acuerdo con el método de la patente de los EE.UU. antes citada nº 2.620.314. Las esferas se prepararon a partir de un hidrosol de cloruro de aluminio, que tenía una relación en peso de aluminio a cloruro de, aproximadamente, 1,35. La densidad aparente de estas esferas de alúmina, después de su formación, secado y calcinación posterior, se encontró que era 0,3 g/cc. Las esferas impregnadas se evaporaron a sequedad y, posteriormente, se calcinaron en un horno de mufla durante un período de 2 horas, a una temperatura de unos 540° C. El catalizador resultante contenía 0,4% en peso de platino y 2,0% en peso de óxido de cobalto; este catalizador se identificó como catalizador "A" en la tabla I siguiente. Se preparó un segundo catalizador, designado como catalizador "B", utilizando 230 g de esferas de alúmina, preparadas según se describió anteriormente, que contenían 2,0% en peso de sílice y tenían una densidad aparente de 0,3 g/cc. Las esferas se impregnaron con una solución de impregnación que contenía nitrato de cobalto hexahidratado y ácido cloroplatínico en cantidades suficientes para dar un agregado catalítico final que contenía 0,4% en peso de platino y 2,0% en peso de óxido de cobalto.

Estos catalizadores se sometieron individualmente al procedimiento de ensayo de 40 horas descrito anteriormente. El resultado obtenido de los análisis realizados a diferentes intervalos durante el período de 40 horas se indica en la ta-



265265

bla I. Según se indica, los porcentajes de conversión de hidrocarburos se dan para 0 horas, 15 horas y 40 horas.

La conversión inicial, a 0 horas, se obtuvo extrapolando gráficamente los datos obtenidos para 3 horas, 15 horas y 40 horas. Análogamente, la concentración en tanto por ciento del monóxido de carbono en los gases salientes del convertidor catalítico se obtuvo para 3 horas, 15 horas y 40 horas, obteniéndose por extrapolación el valor de 0 horas. Respecto a la conversión del monóxido de carbono, se indican las concentraciones de entrada y salida para las muestras obtenidas a 40 horas.

El tercer catalizador de este ejemplo, éste es, el catalizador "C", estaba formado por 0,4% en peso de platino, 2,0% en peso de óxido de cobalto, 2,0% en peso de óxido de níquel y 2,0% en peso de óxido de cobre. El platino se incorporó mediante la utilización de una solución acuosa de ácido cloroplatínico; el cobalto, cobre y níquel se incorporaron mediante la utilización de soluciones acuosas de los nitratos de los mismos. Se eligieron los nitratos hidratados para la solución de impregnación, ya que estas sales, por secado y calcinación posterior, no tienen tendencia a depositar constituyentes no convenientes, convirtiéndose el nitrato en un óxido de nitrógeno que se elimina fácilmente durante el proceso de calcinación. Las soluciones acuosas de ácido cloroplatínico y nitratos de los otros componentes metálicos, catalíticamente activos, se mezclaron antes de impregnar con ellas el material soporte. El material soporte era un agregado de alúmina y 2,0% en peso de sílice, que tenía una densidad aparente de 0,3 g/cc. El material soporte impregnado se secó en un baño maría, a una temperatura de

265265



unos 93° C, y se secó después a una temperatura de 149° C. El agregado seco se sometió, a continuación, a un tratamiento de calcinación a temperatura elevada de unos 540° C en una atmósfera de aire.

5 El cuarto catalizador de este ejemplo, es decir, el catalizador "D", está formado por 0,4% en peso de platino, 2,0% en peso de óxido de cobalto y 2,0% en peso de óxido de níquel. El material soporte empleado en esta preparación de catalizador fué una porción de 230 g de esferas de alúmina que contenían 2,0% en peso de sílice y que tenían una densidad aparente de 0,3 g/cm³.

10 El quinto catalizador de este ejemplo, es decir, el catalizador "E", se preparó utilizando una porción de 230 g de esferas de alúmina, que contenían 2,0% en peso de sílice y que tenían una densidad aparente de 0,3 g/cm³. Se incorporó platino como único componente metálico por medio de una solución de impregnación que contenía 14,8 ml de ácido cloroplatínico, 0,0624 g de platino por ml, de modo que el catalizador final contenía, aproximadamente, 0,4% en peso de platino.

15 El sexto catalizador de este ejemplo, es decir, el catalizador "F", se preparó utilizando 230 g de un agregado esférico de alúmina y 2% en peso de sílice. El agregado tenía una densidad aparente de 0,3 g/cc. Las esferas se impregnaron con una solución de impregnación única de ácido cloropaládico y ácido cloroplatínico. El catalizador final contenía 0,2% en peso de paladio y 0,4% en peso de platino.



TABLA I

Designación del catalizador	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Composición del catalizador, % en peso						
Platino	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
5 Paladio	-	-	-	-	-	-
Oxido de cobalto	2.0	2.0	2.0	2.0	-	-
Oxido de níquel	-	-	2.0	2.0	-	-
Oxido de cobre	-	-	2.0	-	-	-
Presencia de 2,0% SiO ₂	no	sí	sí	sí	sí	sí
10 Conversión de hidrocarburo (%)						
A 0 horas	86	91	72	88	91	84
A 15 horas	66	76	71	70	73	66
A 40 horas	47	54	57	52	53	58
Valor "K"	90	75	190	74	67	77
15 Pendiente de estabilidad.	0.0111	0.0133	0.0053	0.0135	0.0150	0.0130
Conversión de monóxido de carbono						
Entrada, moles %	1.35	1.39	1.32	1.32	1.32	1.30
Salida a las 40 horas.	0.22	0.08	0.06	0.14	0.10	0.03

20 Se observa fácilmente que todos los catalizadores del presente invento poseen un grado elevado de actividad con respecto a la conversión de hidrocarburos y monóxido de carbono que se encuentran en los gases de escape de los motores de combustión interna.

Según se indicó, debido a que la velocidad espacial de los gases de escape en estos ensayos de determinación fué considerablemente superior a la que existiría ordinariamente en las condiciones de funcionamiento normales, los porcentajes de conversiones de hidrocarburos y monóxido de carbono fueron considerablemente inferiores a los que se obtendrían mediante el uso real de estos mismos catalizadores en los silenciosos de escape de los automóviles. El efecto beneficioso

25

30



255265

adicional de utilizar 2,0% en peso de sílice, en combinación con la alúmina como material de soporte, está indicado por los primeros dos catalizadores "A" y "B". El catalizador "B", aunque da lugar a una pendiente de estabilidad ligeramente superior, parece ser bastante más estable respecto a la conversión de monóxido de carbono. Según se indicó en la tabla, los agregados catalíticos del presente invento se ha demostrado que efectúan la eliminación destructura de los diversos hidrocarburos sin quemar y monóxido de carbono, resultantes de la combustión incompleta inevitable del carburante hidrocarbonado. Así, el procedimiento del presente invento ha realizado una mejora de estos productos de desecho antes de su eliminación en la atmósfera.

EJEMPLO II

Se ha desarrollado otro procedimiento de ensayo para determinar la actividad de los catalizadores para la conversión de hidrocarburos. En este ensayo particular, 200 cc por minuto de nitrógeno se han burbujear a través de benceno a temperatura ambiente y, a continuación, se hacen pasar en forma descendente, junto con 4800 cc por minuto de aire, a través de un lecho de 10 cc de catalizador dispuesto en la parte inferior de un tubo al que se aplica calor uniformemente. Se colocan termopares antes y después del lecho de catalizador; las temperaturas se registran en una gráfica e indican la temperatura de entrada, la temperatura de salida y la diferencia entre las dos. Después de iniciado el ensayo, las temperaturas de entrada y salida aumentan normalmente a una velocidad esencialmente constante, siendo la temperatu-



265,058

ra de salida 8 a 18° C superior a la temperatura de entrada, debido al calor absorbido por la mezcla aire-hidrocarburo al pasar a través de la sección inferior del tubo ocupado por el catalizador. Cuando tiene lugar la ignición, que es la iniciación de la combustión del hidrocarburo, la temperatura de entrada continúa ascendiendo al pasar el tiempo aproximadamente a la misma velocidad, debido a la aplicación continua de calor exterior, pero la temperatura de salida experimenta un aumento pronunciado, después de lo cual, vuelve, aproximadamente, a su velocidad de aumento anterior a la ignición y entonces es paralela al aumento de temperaturas en la entrada. En este momento, es decir, después que ha tenido lugar la ignición y la velocidad de aumento de la temperatura de salida es, de nuevo, esencialmente la misma que la velocidad de aumento de la temperatura de entrada, la diferencia entre las dos se indica como " ΔT ". Se anotan, asimismo, las temperaturas de entrada y salida en el momento de la ignición.

Los catalizadores particularmente preferidos son aquellos en los que comienza la ignición a una temperatura relativamente baja y que presentan un ΔT correspondientemente elevado. Es conveniente una temperatura inicial baja, de modo que las reacciones de conversión se iniciarán en un período de tiempo mínimo después del comienzo en condiciones relativamente frías. Un ΔT elevado, del orden de 204°C o más, indica la extensión de la reacción de conversión, esto es, cuanto mayor sea ΔT , tanto mayor será el grado de actividad respecto a la conversión de hidrocarburos. Las preparaciones y características de diversos catalizadores se describen a continuación y se resumen en la tabla II.



235265

Se preparó un catalizador "G" obteniendo primeramente una solución de impregnación única, que contenía nitrato de cobalto hexahidratado y ácido cloroplatínico en cantidad suficiente para dar un catalizador final que contuviera 2,0% de óxido de cobalto y 0,4% en peso de platino. El material soporte era un agregado esférico de alúmina y 2,0% en peso de sílice, que tenía una densidad aparente de, aproximadamente, 0,3 g/cc. Cuando se ensayó de acuerdo con el ensayo de conversión de benceno anteriormente descrito, la temperatura de entrada en el momento de la ignición fué de 157° C y la temperatura de salida de 174° C. El ΔT fué de 270° C. Este catalizador, por lo tanto, favoreció la combustión del benceno a una temperatura relativamente baja de 157° C.

El segundo catalizador de este ejemplo, ésto es, el catalizador "H", estaba formado por 0,4% en peso de platino y 2,0% en peso de óxido de cobalto. El material soporte eran esferas de alúmina, que tenían una densidad aparente de 0,3 g/cc y se preparó de acuerdo con el método de goteo en aceite, descrito con detalle en la patente de los EE.UU. nº 2.620.314 antes citado. El hidrosol de aluminio-cloruro, empleado en la preparación de las esferas de alúmina, tenía una relación de aluminio a cloruro de 1,35, aproximadamente. Las esferas de alúmina se impregnaron con una solución de impregnación única, que contenía cantidad suficiente de ácido cloroplatínico y nitrato de cobalto hexahidratado para depositar las cantidades indicadas de los componentes metálicos catalíticamente activos. Cuando se someten al ensayo de conversión de benceno, descrito aquí anteriormente, el catalizador efectuó la ignición a una temperatura de entrada de 160° C, y presentó un ΔT de 245° C.



265265

Otro catalizador de este ejemplo, a saber, el catalizador "I", empleó un material soporte formado por alúmina y 2,0% en peso de sílice y que tenía una densidad aparente de 0,3 g/cc. El catalizador final estaba formado por 0,4% en peso de platino, 2,0% en peso de óxido de níquel y 2,0% en peso de óxido de cobre. Este catalizador efectuó la ignición con una temperatura de entrada de 204° C y una temperatura de salida de 224° C y un ΔT de 267° C.

El cuarto catalizador de este ejemplo, es decir, el catalizador "J", estaba formado por 0,4% en peso de paladio, como único componente metálico activo catalíticamente. El material soporte era un agregado de alúmina y 2,0% en peso de sílice. Cuando se sometió al ensayo de conversión de benceno, este catalizador efectuó la ignición a 251° C y produjo un ΔT de 222° C.

El quinto catalizador de este ejemplo, a saber, el catalizador "K", se preparó utilizando un agregado de alúmina y 2,0% en peso de sílice, teniendo este agregado una densidad aparente de, aproximadamente, 0,3 g/cc. El catalizador estaba formado por 0,4% en peso de platino, 2,0% en peso de óxido de cobalto y 2,0% en peso de óxido de níquel. Con este catalizador, tuvo lugar la ignición para una temperatura de entrada de 171° C y una temperatura de salida de 182° C y el ΔT fué 250° C.

El último catalizador de este ejemplo, a saber, el catalizador "K", contenía 0,4% en peso de platino y 2,0% en peso de óxido de cobalto. Este catalizador se preparó utilizando esferas de alúmina que tenían una densidad total aparente de 0,3 g/cc. Según se indicó aquí anteriormente, una fase integrante del método de formación de partículas esféricas

265265



cas por goteo en aceite consta de procedimientos específicos de envejecimiento empleados con objeto de comunicar determinadas características físicas convenientes en las partículas esféricas resultantes. Como método de obtención de partículas esféricas de baja densidad aparente, las fases de envejecimiento se realizaron a una presión de, aproximadamente, 6,8 atmósferas. Cuando este catalizador se sometió al ensayo de conversión de benceno, provocó la ignición con una temperatura de entrada de 168° C y una temperatura de salida de 190° C, y presentó un ΔT de 283° C.

TABLA II

Datos de conversión de benceno - resumen

Designación del catalizador	<u>G</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>
Composición del catalizador, % peso						
Platino	0.4	0.4	0.4	-	0.4	0.4
Oxido de cobalto	2.0	2.0	-	-	2.0	2.0
Oxido de níquel	-	-	2.0	-	2.0	-
Oxido de cobre	-	-	2.0	-	-	-
Paladio	-	-	-	0.4	-	-
Presencia de 2,0% de SiO ₂	sí	no	sí	sí	sí	no
Temperaturas, °C						
Entrada	157	160	204	251	171	168
Salida	174	157	224	251	182	190
Delta-T	250	245	267	222	250	283

Se observará, refiriéndose a los datos tabulados en la tabla II, que los agregados catalíticos del presente invento favorecen la conversión del benceno a temperaturas relativamente bajas, del orden de unos 157° C a unos 251° C. Se observa, además, que todos los catalizadores del presente

265265



invento presentan un ΔT relativamente grande, desde unos 222° C hasta temperaturas tan elevadas como 283° C, indicando, con ello, una actividad considerable para la conversión (combustión) de hidrocarburos.

5 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 29 de Febrero de 1.960, bajo el número 11467, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 N O T A

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 siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento para eliminar componentes combustibles de un gas, que comprende poner en contacto dicho gas en mezcla con gas oxigenado a la temperatura de oxidación, con un catalizador en el cual un óxido inorgánico refractario que tiene una densidad aparente de menos de 0,4 grs. por cm³,
20 soporta por lo menos un componente añadido elegido de los metales y óxidos metálicos que tienen actividad para favorecer la oxidación.

25 2ª.- Un procedimiento según el punto 1ª, caracterizado porque el óxido inorgánico refractario tiene una densidad aparente que está esencialmente dentro de la gama de 0,15 a 0,35 grs. por cm³.

30 3ª.- Un procedimiento según los puntos 1ª ó 2ª, caracterizado porque el óxido inorgánico refractario comprende alúmina.

4ª.- Un procedimiento según los puntos 1ª ó 2ª, ca-

265265



racterizado porque el óxido inorgánico refractario comprende una mezcla de alúmina y desde 0,5 a 10% en peso aproximadamente de sílice.

5 5º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque un material de óxido inorgánico refractario, que tiene una densidad aparente de menos de 0,4 grs. por cm^3 constituye el componente predominante, en peso, del catalizador y el componente añadido que tiene actividad para la oxidación está presente en el catalizador en
10 una concentración dentro de la gama de 0,01% a 20% en peso, aproximadamente.

6º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 5º, caracterizado porque el componente añadido comprende al menos un metal del grupo del platino.

15 7º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 6º, caracterizado porque el componente añadido comprende un óxido de por lo menos uno de los metales hierro, cobalto, níquel y cobre.

20 8º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 7º, caracterizado porque el componente añadido comprende un óxido de por lo menos uno de los metales vanadio, cromo, molibdeno y tungsteno.

25 9º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 7º, caracterizado porque el gas es puesto en contacto en mezcla con aire con un catalizador que comprende aproximadamente 0,05% a aproximadamente 2% en peso de platino, desde aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de óxido de cobalto soportado sobre un compuesto que consiste esencialmente en alúmina y de aproximadamente 1% a aproximadamente 3% en
30 peso de sílice y tiene una densidad aparente inferior a 0,35 grs./ cm^3 .

265265



10^o. - Un procedimiento según el punto 9^o, caracterizado por-
que el catalizador contiene también desde aproximadamente 1% a
aproximadamente 5% en peso de óxido de cobre.

5 11^o. - Un procedimiento según los puntos 9^o o 10^o, caracte-
rizado porque el catalizador contiene también aproximadamente
2% en peso de óxido de níquel.

10 12^o. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1^o
a 11^o, caracterizado porque los gases de escape hidrocarbura-
dos procedentes de un motor de combustión interna se mezclan con
aire y la mezcla resultante se pone en contacto con el cataliza-
dor a una temperatura de oxidación que sustancialmente está den-
tro de los límites de 95 a 1095^o C.

13^o. - Un procedimiento para eliminar componentes combustibles
de un gas.

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

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a
máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

8 JUN 1951

P.A.

20