

99 JUL 1963

287226



287226

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 19 de Abril de 1963, con el núm. 287.226

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 HACER UNA PREPARACION CATALITICA"

El presente invento se refiere, de un modo general, a la preparación de una composición catalítica que tiene una estructura física nueva no conseguida antes de ahora.

5

La composición catalítica preparada por el procedimiento del presente invento es adecuada para la conversión de mezclas hidrocarbonadas, y es especialmente adaptable a la eliminación de los productos de combustión incompleta de gases de escape hidrocarbonados procedentes de un motor de combustión interna, antes de efectuar la

10

287226



descarga de dichos gases de escape hidrocarbonados a la atmósfera.

La importancia de la eliminación de los componentes nocivos de gases de escape de automóviles, o su transformación en componentes inocuos, se está reconociendo cada vez más. Al aumentar la cantidad de automóviles, particularmente en las zonas urbanas más densamente pobladas, ha alcanzado proporciones importantes la descarga de materia nociva a la atmósfera. Se cree que, bajo la influencia de la luz solar, estos productos indeseables de la combustión incompleta reaccionan con oxígeno atmosférico dando una atmósfera densa, impurificada, que es lo que recibe actualmente el nombre de "smog". Estos productos de combustión contienen, por ejemplo, hidrocarburos insaturados, alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos, monóxido de carbono y varios óxidos de nitrógeno y azufre.

Los gases de escape procedentes de motores de combustión interna son solamente una de las fuentes de impurificación de la atmósfera. El catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento del presente invento es conveniente para eliminar componentes contaminantes nocivos de productos residuales que resultan en muchas operaciones industriales, entre las que figuran la industria de impresión, la industria de curtidos y varias industrias químicas pesadas.

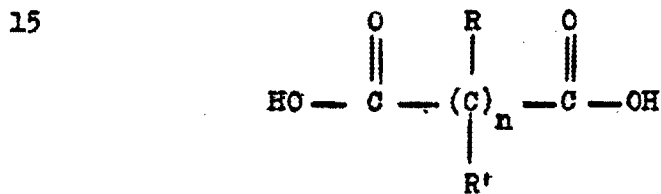
Por consiguiente, el objeto principal del presente invento es proporcionar un método para producir una composición catalítica eficaz para la eliminación de productos residuales gaseosos combustibles nocivos y que, además, tiene una estructura física nueva y la tendencia a

287226



efectuar la conversión de una mezcla que contiene hidrocarburos, así como capacidad para efectuar dicha conversión durante un tiempo prolongado.

Así, pues, el presente invento proporciona un método de preparación de una composición catalítica que comprende mezclar un material soporte constituido por óxido inorgánico en forma de partículas con un medio impregnante líquido que contiene un componente metálico catalíticamente activo y con una cantidad, en peso, comprendida entre 0,1%, aproximadamente, y 1,5%, aproximadamente, basada en el peso de dicho material soporte, de un ácido orgánico escogido entre el grupo constituido por ácidos dibásicos y sus derivados, que tienen la fórmula estructural siguiente:



donde R se selecciona entre hidrógeno, grupos hidroxilos y alcchilo, R' se selecciona entre hidrógeno, grupos alcchilo y carboxilo, y no está comprendido entre los límites de 0 y 6, y secar después la mezcla.

El secado se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida entre los límites de 38° C., aproximadamente, y 121° C., aproximadamente. Después de secar, conviene calentar la mezcla hasta una temperatura comprendida entre los límites de 482° C., aproximadamente, y 982° C., aproximadamente, en una atmósfera no oxidante. Preferiblemente, el medio de impregnación contiene entre

287226



0,13 %, aproximadamente, y 0,70%, aproximadamente, en peso, basado en el peso de dicho óxido inorgánico, del ácido orgánico.

5 La composición catalítica, preparada de acuerdo con el procedimiento del presente invento, se caracteriza por el hecho de que contiene, por lo menos, un componente metálico catalíticamente activo. El componente metálico catalíticamente activo, compuesto con el material soporte de óxido inorgánico refractario, puede comprender uno o  
10 más de los metales de los Grupos VA, VIA y VIII de la Tabla Periódica, cobre, plata y oro. Entre los metales que merecen mención especial están: platino, paladio, iridio, rutenio y rodio, hierro, cobalto, níquel, cobre, vanadio, cromo, tungsteno, molibdeno, plata, oro, y varias mezclas  
15 que incluyen platino-hierro, platino-cobalto, platino-níquel, paladio-hierro, paladio-cobalto, paladio-níquel, platino-paladio, paladio-cobre-cobalto, cobre-cobalto-níquel-platino y platino-paladio-cobalto. Aunque no se conoce con absoluta certeza la manera exacta en que el componente metálico activo catalíticamente, por ejemplo, platino,  
20 está dispuesto en el material soporte, se cree que el platino, o el componente metálico de que se trate, forma parte de una combinación compleja con el material soporte y los otros componentes del catalizador. Por consiguiente,  
25 se sobreentiende que el empleo del término "platino" o "componente metálico", por ejemplo, se refiere a platino, o a otros componentes metálicos existentes en el material soporte en una forma combinada y/o en el estado elemental.

30 El material soporte de óxido inorgánico refractario utilizado en el catalizador del presente invento puede

287226



fabricarse por cualquier método adecuado incluyendo medios de fabricación separados, sucesivos y de co-precipitación cuando comprende dos o más óxidos inorgánicos individuales. El material soporte puede contener sustancias existentes en estado natural, por ejemplo arcillas y tierras, y puede activarse o no antes del uso por medio de uno o más tratamientos, entre los que figuran el secado, la calcinación, el tratamiento con vapor de agua, o tratamientos con varios reactivos, etc. La composición catalítica del presente invento utilizará preferiblemente un material soporte de óxido inorgánico refractario conteniendo alúmina; tal como aquí se emplea, el término "alúmina" se entiende que abarca óxido de aluminio poroso en varios estados de hidratación. Además de alúmina, pueden emplearse otros óxidos inorgánicos refractarios, en unión con alúmina, o en su lugar. Otros óxidos inorgánicos convenientes son los óxidos de silicio, de boro, torio, titanio, estroncio, circonio y hafnio, así como sus mezclas. El empleo de otro óxido inorgánico refractario, junto con alúmina, tiende en general a añadir ciertas características físicas o químicas requeridas por la aplicación particular en que haya de emplearse la composición catalítica. Por ejemplo, la sílice estará presente en el material soporte en una cantidad comprendida entre los límites de 0,5 %, aproximadamente y 25,0 %, en peso, del mismo, basado en el peso final del soporte. Se prefieren cantidades intermedias que estén comprendidas entre los límites de 1 %, aproximadamente, y 10%, aproximadamente, en peso. El material soporte puede adoptar cualquier forma que se desee, por ejemplo, esferas, gránulos, productos extrudidos,

287226



tortas, briquetas, anillos, etc. La forma preferida es la esférica, pudiendo fabricarse de modo continuo esferas por el método bien conocido de goteo en aceite que se describe detalladamente, por ejemplo, en la patente americana No. 2.620.314.

En interés de la sencillez y la claridad, la descripción que sigue se limitará al empleo de alúmina como material soporte de óxido inorgánico refractario. Si se desea, puede combinarse halógeno con la alúmina y los componentes metálicos catalíticamente activos, y puede añadirse a la misma de cualquier manera conveniente, preferiblemente antes o después de la incorporación de los componentes metálicos activos. Sin embargo, cuando convenga pueda entrar el halógeno en una composición con un óxido refractario durante su impregnación con los componentes metálicos catalíticamente activos.

El componente o componentes metálicos catalíticamente activos pueden añadirse al óxido inorgánico de cualquier manera conveniente adecuada. Sin embargo, de acuerdo con el presente invento, las partículas de óxido inorgánico preformadas se tratan con un ácido orgánico, según se prescriba, antes o durante la adición del componente metálico. En algunos casos, el ácido orgánico puede añadirse a un medio impregnante que contenga el componente metálico, por ejemplo un compuesto que contenga platino, acuoso soluble, y la mezcla resultante se añade luego a las partículas de alúmina. O bien, el ácido orgánico seleccionado puede añadirse a las partículas de alúmina en forma de una solución separada justamente antes del mezclado con el componente metálico. Para facilidad en el manejo y

287226



la medida, el ácido orgánico se mezcla preferiblemente, en la cantidad requerida, con el compuesto acuoso soluble del componente metálico catalíticamente activo, y la solución impregnante que resulta se combina con el material soporte. En lo que se refiere al platino, entre los compuestos acuosolubles adecuados para utilización en la solución impregnante figuran ácido cloroplatínico, ácido cloroplatinoso, cloruro platinoso y cloruro platínico. Cuando se desea que la composición catalítica contenga otros componentes metálicos, pueden añadirse al medio impregnante compuestos acuosolubles de estos componentes, particularmente los nitratos, sulfatos, cloratos, cloruros o carbonatos, e inmergir en el mismo las partículas del material soporte, después de lo cual se realizan las operaciones de secado y calentamiento.

Otros ácidos orgánicos distintos de los prescritos mencionados arriba no son suficientes para alcanzar el objetivo apetecido. Por ejemplo, los ácidos acético y tetracético no dan resultado satisfactorio. De acuerdo con la fórmula estructural indicada arriba, entre los ácidos orgánicos adecuados para uso en la preparación de la composición catalítica del presente invento se incluyen, pero sin limitación a los mismos, los ácidos oxálico, malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, málico, tartárico, cítrico, 2-metilsuccínico, 2,3-dietilsuccínico, 2,2-dimetilsuccínico y mezcla de dos o más de los mismos. La cantidad del ácido orgánico dibásico, o derivado del mismo, por ejemplo, ácido tartárico, que ha de emplearse en mezcla con el compuesto del componente metálico catalíticamente activo y el material soporte está

287220



comprendida entre los límites de 0,1 %, aproximadamente,  
y 1,5 %, aproximadamente, en peso, basada en el peso de di-  
cho material soporte. Se prefiere una concentración inter-  
media del ácido orgánico y/o su derivado, y está compren-  
5 dida entre los límites de 0,13 %, aproximadamente, y 0,70  
%, aproximadamente, en peso. Empleando el método del pre-  
sente invento, se encuentra que cantidades menores de los  
componentes metálicos activos logran resultados iguales o  
mejores que cantidades mayores empleadas de la manera co-  
10 rriente.

La cantidad de los componentes metálicos catalíti-  
camente activos se basa en el volumen del material soporte  
que hay que combinar con los mismos, y se calcula so-  
bre la base del metal elemental, a pesar de que el compo-  
15 nente metálico puede existir en alguna forma combinada o  
compleja, o en el estado elemental. Así, por ejemplo, con  
respecto a los metales del grupo del platino, el platino  
se encontrará presente preferiblemente en una cantidad  
comprendida entre 0,05 gramos, aproximadamente, y 1,1  
20 gramos, aproximadamente, por litro de material soporte.  
Los límites preferidos de la concentración del componente  
platino, dictados por consideraciones de orden económico,  
están entre 0,165 gramos, aproximadamente, y 0,66 gramos,  
aproximadamente, por litro de material soporte. Los otros  
25 componentes metálicos, empleados en unión del componente  
platino o en su lugar, estarán presentes en una cantidad  
comprendida entre 0,011, aproximadamente, 2,2, aproxima-  
mente, gramos por litro de material soporte empleado.

El ácido orgánico puede utilizarse en forma de una  
30 mezcla de dos o más ácidos, y puede diluirse con cualquier



sustancia solubilizante no alcalina adecuada, por ejemplo, agua, alcohol o acetona. Entre los ácidos que entran dentro de la prescripción indicada arriba están como preferidos los ácidos cítrico, oxálico y tartárico, prefiriéndose de modo particular el ácido cítrico. El componente metálico no debe entrar en contacto con la alúmina antes de la adición del ácido orgánico. También es una característica preferida del presente invento el que el mezclado del óxido inorgánico refractario, el componente metálico catalíticamente activo y el ácido orgánico se efectúa en ausencia de sustancias y reactivos de naturaleza alcalina, incluyendo particularmente amoníaco y otros compuestos nitrogenados, compuestos de metal alcalino, etc. Se ha encontrado, además, que la composición catalítica resulta perjudicada cuando entra en contacto con un gas que contenga nitrógeno durante las etapas finales a alta temperatura de su fabricación.

De acuerdo con un procedimiento preferido, el catalizador puede prepararse formando inicialmente esferas de alúmina de un tamaño comprendido entre los límites de 1,6 mm., aproximadamente, de diámetro y 3,2 mm., aproximadamente, a partir de un hidrosol de cloruro de aluminio que tiene una relación de aluminio o cloruro, en peso, de 1,25, aproximadamente. Las esferas de alúmina se preparan continuamente haciendo pasar gotitas del hidrosol por un baño de aceite mantenido a una temperatura elevada, reteniendo las gotitas en el aceite hasta que se endurecen en esferoides de hidrogel. Los esferoides se secan a una temperatura comprendida entre 93° C., aproximadamente, y 427° C., aproximadamente, y después se someten a un tratamien-



to de calcinación a una temperatura comprendida entre  
427° C., aproximadamente, y 650° C., aproximadamente. Se  
prepara una solución impregnante de ácido cloroplatínico  
diluyendo 3,0 mililitros de una solución de reserva que  
5 tiene una concentración comprendida entre 0,0628 gramos  
de platino por mililitro hasta unos 500 mililitros, con  
agua. Cuando se utiliza con unos 150 gramos de las esfe-  
ras de alúmina que tienen una densidad aparente de 0,29  
gramos por cc., aproximadamente, esta concentración de la  
10 solución de ácido cloroplatínico dará una composición fi-  
nal que tendrá, aproximadamente, 0,35 gramos de platino por  
litro del material soporte de alúmina esférico. La solu-  
ción de ácido cloroplatínico se mezcla con 0,52 gramos,  
aproximadamente, de ácido cítrico, o 0,35 % en peso basa-  
15 do en el peso de las esferas de alúmina. La mezcla resul-  
tante de ácido cítrico, ácido cloroplatínico y esferas de  
alúmina se evapora a sequedad en un secadero rotatorio a  
una temperatura de unos 100° C. Cuando las esferas de alú-  
mina tienen aspecto de secas a simple vista, lo cual exi-  
20 ge un tiempo de 2 a 8 horas, aproximadamente, se someten  
las esferas impregnadas a un tratamiento reductor, prefe-  
riblemente en una atmósfera de hidrógeno, al mismo tiempo  
que se aumenta la temperatura hasta un nivel comprendido  
entre los límites de 482° C., aproximadamente, y 982° C.,  
25 aproximadamente, manteniendo la temperatura elevada prefe-  
riblemente durante unas 2 horas. A diferencia de lo que  
sucede con los métodos actuales de fabricación de composi-  
ciones catalíticas, el catalizador del presente invento  
no se somete a un tratamiento oxidante a temperatura ele-  
30 vada o a calcinación a alta temperatura en atmósfera de



aire, porque dicho tratamiento tiende a destruir tanto la actividad inicial como la estabilidad de la composición catalítica. Además, la oxidación en aire implicará el contacto con nitrógeno, que es también perjudicial para la estabilidad de la composición catalítica.

Una característica distintiva del presente invento se refiere al fenómeno por el cual la concentración particular del ácido orgánico utilizado conduce a una composición catalítica dotada de una estructura física que no se había obtenido antes de ahora. Este fenómeno se describe e ilustra más claramente en las Figuras 1, 2, 3 y 4 que se adjuntan. Estas figuras representan la sección transversal de una partícula esférica de alúmina que contiene un componente de platino como componente metálico catalíticamente activo. La Figura 1 ilustra una composición de alúmina-platino preparada en ausencia del ácido orgánico, o con un ácido orgánico en una concentración menor de 0,10 %, aproximadamente, en peso, basado en el peso de alúmina. En la Figura, el número 1 significa la superficie exterior de la esfera; el número 2, una capa finita continua del componente platino; y el número 3, se refiere al núcleo poroso de alúmina, que está sustancialmente libre del componente platino. La Figura 1 muestra que la ausencia del ácido orgánico, o el empleo de una cantidad demasiado pequeña de ácido orgánico durante la impregnación de la esfera, ha dado lugar a una partícula catalítica en la que virtualmente la cantidad total del componente metálico catalíticamente activo está adyacente a su superficie.

La Figura 2 ilustra la sección transversal de una

237226



esfera de alúmina que se ha impregnado con un componente de platino de acuerdo con el método del presente invento. El número 1' se refiere a la superficie exterior de la esfera; el número 2', a la capa continua totalmente embebida del componente platino; el número 3' indica el núcleo interno de alúmina (virtualmente libre del componente platino) y el número 4 indica una banda externa de alúmina también virtualmente libre del componente platino. Se observa que la capa de componente metálico catalíticamente activo está dispuesta a una distancia finita de la superficie exterior y a una distancia finita de su centro.

En la Figura 3, 1'' significa la partícula esférica total; 2'', un núcleo interno virtualmente sólido del componente platino; y 3'' indica una banda ancha externa de alúmina sustancialmente pura. La partícula catalítica ilustrada en la Figura 3 resulta cuando se emplea el ácido orgánico en una concentración mayor de 1,5 %, aproximadamente, en peso, basado en el peso de la alúmina. En la Figura 4, 1''' significa la partícula esférica total y 2''' significa el interior de la alúmina donde el componente platino está distribuido de una manera completa y uniforme. La partícula catalítica que tiene el carácter estructural ilustrado en la Figura 4 resulta cuando se emplea el ácido orgánico en presencia de amoníaco u otro material de acción alcalina, a pesar de que la concentración del ácido orgánico puede estar comprendida entre los límites de 0,1 %, aproximadamente, y 1,5 %, aproximadamente, en peso.

Las partículas catalíticas del carácter representado en la Figura 2 poseen mayor estabilidad que las par-

287226



tículas que tienen estructuras físicas como las ilustra-  
das en las Figuras 1, 3 y 4, que tienen, o bien una eleva-  
da actividad inicial y no tienen virtualmente estabilidad,  
o bien no tienen sustancialmente actividad de conversión,  
y tienen un alto grado de estabilidad. Los dibujos de las  
Figuras 1, 2, 3 y 4 se han basado en fotografías de sec-  
ción transversal de composiciones de alúmina-platino esfé-  
ricas preparadas en unión con los ejemplos específicos  
que se describen más adelante.

Aunque se han ilustrado únicamente partículas de  
forma esférica, el método del presente invento puede adap-  
tarse para utilización con partículas de óxido inorgánico  
de cualquier forma que se desee.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar más  
el presente invento.

#### EJEMPLO 1

Los dos catalizadores empleados en este ejemplo  
se prepararon formando inicialmente partículas esféricas  
de alúmina de 3,2 mm. de diámetro y que tenían una densi-  
dad aparente de 0,29 gramos, aproximadamente, por cc. Las  
concentraciones de componente metálico catalíticamente ac-  
tivo fueron idénticas, y las preparaciones eran iguales,  
a excepción de que se preparó un catalizador efectuando  
la impregnación en presencia de ácido cítrico, de acuerdo  
con el método del presente invento. Las esferas de alúmi-  
na de 3,2 mm. se dividieron en dos porciones separadas,  
impregnando cada una con una cantidad suficiente de ácido  
cloroplatínico para dar un catalizador que contenía 0,52  
gramos de platino, calculado como el elemento del mismo,

287226 19



por litro de alúmina. Por cada 150 gramos de las esferas de alúmina, se diluyó la cantidad necesaria de solución de reserva de ácido cloroplátinico (0,0628 gramos Pt. por mililitro) hasta 500 mililitros, con agua. Antes de impregnar, se mezcló la solución impregnante para una porción de catalizador con 0,22 % en peso de ácido cítrico, basado en la alúmina. Ambas porciones de catalizador se evaporaron a sequedad en un secadero rotatorio a una temperatura de unos 100s C. Al mismo tiempo que se aumentaba la temperatura hasta unos 538s C., se sometían las porciones de catalizador a una atmósfera de hidrógeno; después de alcanzar una temperatura de 538s C., se continuó el tratamiento con hidrógeno a dicha temperatura durante un período de 2 horas. Las porciones de catalizador se dejaron enfriar antes de exposición a la atmósfera.

Las dos porciones de catalizador se sometieron luego a una prueba en carretera con dinamómetro de chasis normalizada, de acuerdo con el ciclo de 7 tiempos que se explica en la norma sobre Emisión de Gases de Escape de Vehículos aprobada el 19 de Mayo de 1961 por el Motor Vehicle Pollution Control Board del Estado de California. La norma de ensayo incluye un límite máximo tolerable con respecto a la concentración de hidrocarburos y monóxido de carbono en los gases de escape del motor de combustión interna. El límite máximo tolerable sobre concentración de hidrocarburos es 275 ppm.; la concentración máxima tolerable de monóxido de carbono es menor de 1,5 %. Con referencia a la Figura 5 (que es una representación gráfica de los resultados indicando la concentración de hidrocarburos en el gas de escape en ppm. (H) representada como

287226



ordenadas, en función de la vida del catalizador expresada en millas (1,6 Km. por milla) de recorrido (M), como abscisas), la línea de trazos 1 indica el límite tolerable sobre hidrocarburos de 275 ppm. La línea 2, dibujada a través de los círculos, indica los resultados obtenidos empleando el catalizador preparado por impregnación en ausencia del ácido cítrico; el contenido de hidrocarburo en el gas de escape excedía de 272 ppm. a aproximadamente 3.218 kilómetros. La línea 3 ilustra los resultados que se obtienen cuando se emplea el catalizador preparado de acuerdo con el presente invento. Se observa que la concentración hidrocarbonada en los gases de escape no pasó de 275 ppm. para los 12.874 kilómetros que se indican, y, en realidad, parece indicar una tendencia ligeramente descendente. Se pone claramente de manifiesto el mayor grado de estabilidad del catalizador preparado por el método que incorpora el empleo de ácido cítrico.

Análogamente, la Figura 6 ilustra la comparación de las dos composiciones catalíticas con respecto a la concentración de monóxido de carbono (representada como ordenadas (CO) en ppm. en función de vida del catalizador en millas (1,6 Km.) (M) representada como abscisas), en los gases de escape. La línea 1 representa los resultados del catalizador preparado en ausencia de ácido cítrico, mientras que la línea 2 ilustra los resultados que se obtienen cuando se emplea el catalizador del presente invento. Aunque debajo del límite de 1,5 % especificado, las tendencias indicadas muestran que el catalizador del presente invento posee mayor estabilidad y funcionará de modo aceptable, con respecto a concentración de monóxido

287226



de carbono, durante un período de tiempo mucho mayor que el catalizador preparado sin el ácido cítrico.

Los datos de las Figuras 5 y 6 se dan en la tabla siguiente, donde "A" designa el catalizador preparado en ausencia de ácido cítrico:

Vida del catalizador kilómetros	Hidrocarburos, PPM		Monóxido de carbono, %	
	A	B	A	B
0	165	166	0,26	0,27
806	174	185	0,34	0,23
10 1630	242	188	0,38	0,25
2448	289	-	0,43	-
3229	335	215	0,45	0,29
4965	323	215	0,43	0,38
6657	331	268	0,48	0,30
15 9656	387	250	0,63	0,40
12924	-	229	-	0,48

El ciclo de ensayo en carretera de 7 tiempos prescrito por las normas de Emisión de Gases de Escapes de Vehículos es un procedimiento de ensayo con dinamómetro de chasis. Un ciclo sencillo abarca un período total de 137 segundos, siendo los 7 tiempos como sigue: (1) ralentí; (2) aceleración hasta 48,2 km. por hora; (3) marcha a 48,2 km. por hora; (4) desaceleración hasta 24,1 km.; (5) marcha a 24,1 km. por hora; (6), aceleración hasta 80,4 km. por hora y (7), desaceleración hasta ralentí. Partiendo de un arranque en frío, las normas exigen un funcionamiento de 7 a 8 ciclos, considerados los cuatro primeros como el período de calentamiento que incluye un arranque en frío, considerándose los ciclos 7º y 8º como ciclo ca-



287226

4  
5  
lenta. Las limitaciones máximas fijadas sobre la concentración de hidrocarburo, en ppm., y el monóxido de carbono, por ciento se especifican como la suma de 45 % del promedio de 4 ciclos de calentamiento y 55 % de un ciclo caliente solo.

10  
15  
20  
25  
Los datos ilustrados en las Figuras 7, 8, 9, 10 y 11 que se adjuntan se obtuvieron por un procedimiento de ensayo de evaluación del catalizador algo diferente, diseñado para determinar la estabilidad catalítica con respecto a la conversión de gases de escape de automóviles. El procedimiento de ensayo, que imita las condiciones reales de conducción, abarca la utilización de un dinamómetro patrón conectado con un motor de combustión interna de 8 cilindros cargado. Se colocan aproximadamente 440 cc. de cada muestra de catalizador en una vasija cilíndrica, o convertidor, que tiene un diámetro interior de 10,2 cm., aproximadamente, extendiendo la totalidad del aparato conectado en serie con la tubería de escape del motor. La muestra de catalizador se dispone dentro del convertidor sobre un tamiz soportador a una altura de lecho de 5,1-7,6 cm., aproximadamente. Se coloca un segundo tamiz por encima del lecho catalítico con el fin de separar el catalizador de una capa de esferas cerámicas de 6,35 mm. que se emplean para facilitar la distribución uniforme de los gases de escape que fluyen en sentido descendente por el aparato.

30  
Se suministra aire de combustión al convertidor, ajustando la velocidad de flujo de manera que se mantenga la temperatura promedio del lecho catalítico dentro de los límites de 427-927° C., aproximadamente. La velocidad de

287226



flujo del aire de combustión se mantiene preferiblemente constante en unos 2,72 kg. por hora, de tal manera que la temperatura promedio del lecho catalítico se mantenga a un nivel de unos 510s C. El combustible empleado en el

5 procedimiento de ensayo es una mezcla de gasolina catalíticamente reformada (40,0 %), gasolina catalíticamente craqueada (40,0 %) y alquilato (20,0 %), y contiene 3,0 mililitros de plomotetraetilo por cada 3,785 litros. Como la concentración de hidrocarburos sin quemar, y otros pro

10 ductos nocivos, en los gases de escape, así como la producción de los mismos, varía según el estado físico del motor, ralenti, aceleración, marcha o desaceleración, el procedimiento de ensayo se aproxima todavía más a las con

15 diciones reales en carretera proporcionando una carga constante solamente durante una parte del período de ensa

yo total. Se toman muestras de los gases de entrada y salida del convertidor a varios intervalos durante el proce

20 dimiento de ensayo, realizándose un análisis constante para la concentración de monóxido de carbono. Los hidrocarburos de las muestras se analizan por medio de un detector de ionización de llama. El término "hidrocarburo", tal como se utiliza al dar cuenta de los resultados de los aná

25 lisis realizados en los gases efluentes del convertidor catalítico, abarca todos los hidrocarburos, saturados, in saturados, o parcialmente oxidados, como se ha explicado anteriormente. La concentración de monóxido de carbono en los gases de escape se determina por el detector infrarrojo. La totalidad del procedimiento de ensayo abarca un pe

30 ríodo de unas 40 horas y consume aproximadamente 1,137 me

tros cúbicos de combustible. El período de ensayo se divi

287226



de en 8 ciclos de 5 horas; cada ciclo de 5 horas consiste en una marcha de 4 y media horas a 2500 rpm. constantes y una producción de 438 kilogramo-calorías por minuto, y un ciclo de media hora que consiste en una serie de 15 ciclos de 2 minutos que comprenden ralenti a 750 rpm., aceleración hasta marcha a 2000 rpm. y una desaceleración hasta 750 rpm.

Los datos obtenidos del procedimiento de ensayo de 40 horas se representan gráficamente en coordenadas semi-logarítmicas y dan como resultado una curva de la que se deriva la siguiente ecuación:

$$-t/k$$

$$C = Ae$$

En esta ecuación,  $k$  es igual al recíproco de la pendiente,  $A$  es igual a la conversión inicial por ciento obtenida por extrapolación,  $C$  es igual a la conversión por ciento en el tiempo ( $t$ ), y  $t$  es igual al tiempo en horas. La ecuación anterior se emplea para computar los factores de estabilidad " $k$ " para las composiciones catalíticas individuales. Una disminución en la pendiente de la curva resultante de los datos obtenidos, o al contrario, un aumento en el valor de " $k$ ", indica un catalizador que tiene un mayor grado de estabilidad al convertir los productos de combustión hidrocarbonáceos de un motor de combustión interna. Cuando el factor " $k$ " es positivo, indicando una pendiente positiva, puede decirse que la estabilidad del catalizador que se está examinando aumenta con el tiempo.

El procedimiento de ensayo arriba descrito se emplea como una evaluación primaria de los catalizadores de

287226

19



tinados a someterse a la operación del ciclo de 7 tiempos descrita al tratar del Ejemplo 1 anterior. La importancia de esta evaluación primaria reside en el factor estabilidad "k" de la composición catalítica que se está examinando. Es decir, aunque una gran variedad de catalizadores corrientes poseen una actividad inicial relativamente alta, la estabilidad de tales catalizadores es tal que los límites máximos tolerables impuestos sobre las concentraciones de hidrocarburo y monóxido de carbono se alcanzan en un período de tiempo relativamente breve.

#### EJEMPLO II

Este ejemplo ilustra los efectos desfavorables de someter una composición catalítica a tratamiento de alta temperatura de nitrógeno. Estos catalizadores se prepararon utilizando las esferas de alúmina y la solución de ácido cloroplatínico que se han descrito en el Ejemplo 1; sin embargo, la impregnación de las esferas con el ácido cloroplatínico no se realizó en presencia de un ácido orgánico escogido del grupo anteriormente explicado. Las composiciones catalíticas contenían 0,209 gramos de platino por litro de alúmina. Después de secar las esferas impregnadas a unos 100° C., se aumentó la temperatura para la primera muestra catalítica hasta un nivel de 538° C., en presencia de nitrógeno, y se mantuvo a este nivel durante 2 horas. Para la segunda muestra de catalizador, se incrementó la temperatura del catalizador hasta 816° C., en presencia de nitrógeno, permaneciendo también en este nivel durante 2 horas.

Con referencia a la figura 7, las líneas 1 y 2 re

4

287226



5 presentan las curvas de estabilidad del catalizador tratado a 538° C., para la conversión de monóxido de carbono e hidrocarburos, respectivamente. Los factores de estabilidad "k", derivados de las líneas 1 y 2 por medio de la ecuación anteriormente indicada, son 79,5 con respecto a monóxido de carbono y 68,2 con respecto a la concentración de hidrocarburos. Las líneas 3 y 4 representan los resultados de la evaluación del catalizador que se había tratado con nitrógeno a una temperatura de 815° C. Se encontró que los factores de estabilidad "k" eran 61,4 para monóxido de carbono y 49,3 con respecto a la concentración de hidrocarburos. Un catalizador de referencia patrón conteniendo 20,9 gramos de platino por litro de alúmina, preparado en ausencia de un ácido orgánico pero con un tratamiento de alta temperatura en presencia de hidrógeno en vez de nitrógeno, indica un factor de estabilidad "k" de 90-120, aproximadamente, con respecto a la concentración de hidrocarburos y un factor de estabilidad de 110-150, aproximadamente, con respecto a la concentración de monóxido de carbono. Es evidente que el tratamiento de alta temperatura en una atmósfera de nitrógeno influye de modo desfavorable en el catalizador conteniendo platino del tipo corrientemente fabricado por los métodos actuales.

10  
15  
20  
25  
30 También se ilustran en la Figura 7 los resultados del ensayo de evaluación con respecto a una composición catalítica de alúmina y platino preparada por el método corrientemente denominado de "co-precipitación", que se supone que distribuye de modo completo y uniforme el platino por todo el material soporte. Una sección transversal de este catalizador tendría un aspecto parecido al de la



partícula catalítica ilustrada en la Figura 4. Los resultados del procedimiento de ensayo de evaluación sobre el catalizador co-precipitado indican un factor de estabilidad de 59,4 (línea 5) con respecto a monóxido de carbono y 36,1 (línea 6) con respecto a la concentración de hidrocarburos. La comparación de estos datos con los factores de estabilidad "k" del catalizador patrón muestra que el catalizador co-precipitado no es adecuado para eliminar los componentes nocivos de gases de escape de automóviles, a pesar de que tales catalizadores co-precipitados se considera que son muy ventajosos en otros usos, por ejemplo, en procedimientos para la reformación catalítica de varias mezclas hidrocarbonadas para producir combustible de motor de alta calidad.

### EJEMPLO III

Los datos de este Ejemplo se ilustran en la Figura 8 adjunta. El primer catalizador se preparó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1, utilizando suficiente ácido cloroplatínico para dar una composición final que contenía 0,209 gramos de platino por litro. Durante la impregnación de las partículas esféricas de alúmina con el ácido cloroplatínico, se añadieron 1,05 gramos de ácido acético por cada 150 gramos de esferas de alúmina, o ácido acético en una cantidad de 0,70 %, aproximadamente, en peso. Los resultados para el catalizador tratado con ácido acético se indican en la Figura 8 por líneas de estabilidad 1 y 2, que representan factores de estabilidad "k" de 90,7 con respecto a la cantidad de monóxido de carbono, y 73,4 con respecto a la concentración de hidrocarburos.



4

25726

El catalizador de referencia patrón, cuando se ensayó de una manera análoga, indicó factores de estabilidad de 118,7 y 163,9, respectivamente. Como el efecto del ácido acético, que da como resultado una partícula catalítica que tiene la estructura física representada por la Figura 4, fue disminuir el grado de estabilidad de la composición catalítica, este ácido, a pesar de su analogía con los ácidos oxálico, cítrico, y/o tartárico, se ve que no es aplicable para la preparación de un catalizador para la conversión y/o eliminación de componentes nocivos de gases de escape de automóviles.

5

10

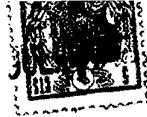
15

20

25

30

Se preparó un segundo catalizador por el método explicado en el Ejemplo 1, utilizando suficiente ácido cloroplatínico para obtener un catalizador conteniendo 0,35 gramos de platino por litro, impregnado en presencia de 1,08 % en peso de ácido cítrico, basado sobre 170 gramos de las partículas esféricas de alúmina. Los resultados se indican por líneas 3 y 4 en la Figura 8, que ilustra las curvas de estabilidad para monóxido de carbono e hidrocarburos, respectivamente. La línea 3 posee una pendiente positiva, calculándose que el factor de estabilidad "k" es 2731,5  $\pm$ , en vez de 116,3 que resulta para el catalizador de referencia patrón. El factor "k" con respecto a concentración de hidrocarburo se encontró que era 115,5, indicado en la Figura 8 por la línea 4, comparado con 68,5 para el patrón. Las líneas 3 y 4, que representan el catalizador tratado con ácido cítrico, son virtualmente horizontales, indicando un grado de estabilidad extraordinariamente alto cuando se emplea en la conversión de monóxido de carbono y del material hidrocarbonado con-



tenidos en los gases de escape de un motor de combustión interna de automóvil.

#### EJEMPLO IV

5 Este Ejemplo compara el catalizador patrón y un catalizador preparado mediante el empleo de 0,35 % en peso de ácido cítrico, basado en la cantidad de alúmina, durante la impregnación de esta última con suficiente ácido cloroplatínico para dar un catalizador conteniendo 0,35  
10 gramos de platino por litro. Los resultados se representan gráficamente en la Figura 9 adjunta, indicando las líneas 1 y 2 las curvas de estabilidad del catalizador de referencia patrón, y las líneas 3 y 4, las curvas de esta  
15 bilidad del catalizador tratado con ácido cítrico. Los datos se resumen a continuación:

<u>Catalizador</u>	<u>Factor de estabilidad "k"</u>	
	<u>Hidrocarburo</u>	<u>CO</u>
Patrón	90,8 (línea 2)	125,5 (línea 1)
Tratado con ácido cítrico	208,5 (línea 4)	12120,14 (línea 3)

20

co

25

30

Para ilustrar los efectos perjudiciales de impregnar el catalizador en presencia de material alcalino, se preparó un catalizador de acuerdo con el método que acaba de describirse, a excepción de que la impregnación se efectuó en presencia de amoníaco. El factor de estabilidad "k" con respecto a hidrocarburos fue 126,5, disminución significativa desde 208,5; el factor de estabilidad "k" de monóxido de carbono fue 214,7, mucho menor que la pendiente positiva indicada por el catalizador preparado por el método excluyendo sustancias alcalinas. El catalizador

237226



tratado con amoníaco se preparó incluyendo 181 miligramos de amoníaco en la solución impregnante de ácido cloroplá-tínico-ácido cítrico, dando un pH de la misma de 7,0, aproximadamente.

5

#### EJEMPLO V

10

Se emplearon tres composiciones catalíticas diferentes al obtener los datos que se presentan en este ejemplo. La Figura 10 ilustra los resultados del procedimiento de evaluación del catalizador de 40 horas. Los tres catalizadores se prepararon de modo que contuvieran 0,35 gramos de platino por litro. El primer catalizador se preparó por impregnación en ausencia de ácido orgánico, pero después del tratamiento de reducción de alta temperatura en hidrógeno, se enfrió la composición y se trató con 1,46 gramos de ácido cítrico por 150 gramos de alúmina, o sea, 0,97 % en peso de ácido cítrico. Los resultados del procedimiento de ensayo de 40 horas se indican como líneas 1 (CO) y 2 (hidrocarburos). El segundo catalizador se impregnó en presencia de 0,35 % en peso de ácido cítrico, basado sobre la cantidad de alúmina. Los resultados se indican por las líneas 3 (CO) y 4 (hidrocarburos) de la Figura 10.

15

20

25

30

El tercer catalizador, ilustrado en la Figura 10 por las líneas 5 y 6, se preparó por impregnación en presencia de 3,47 % en peso de ácido cítrico, cuya cantidad excede del límite superior de 1,5 %. El empleo de tal exceso de ácido orgánico produce una partícula catalítica que tiene la estructura física indicada por la Figura 3, en la que virtualmente la totalidad del componente metálico ha

287226



penetrado hasta el centro de la partícula esférica. Los factores de estabilidad "k" para los tres catalizadores y el catalizador de referencia patrón son como sigue:

	<u>Factores de estabilidad "k"</u>	
	<u>Hidrocarburos</u>	<u>CO</u>
5		
	Primero (tratamiento con	
	0,97 % de ácido cítrico des	
	pués de reducción)	
	104,6	142,9
	Segundo (tratamiento con	
10	0,35 % de ácido cítrico)	
	208,5	12120,1 +
	Tercero (tratamiento con	
	3,47 % de ácido cítrico)	
	36,8	48,7
	Catalizador de referencia	
	patrón	
	90,8	125,5

15

Es evidente que la utilización de un exceso del ácido orgánico, o el empleo del ácido orgánico después de que el componente metálico se ha combinado con la partícula de óxido inorgánico, no sirve para alcanzar el objetivo apetecido del presente invento.

20

EJEMPLO VI

En este ejemplo, ilustrado por la Figura 11, se hizo una comparación directa entre el catalizador de referencia patrón y un catalizador que contenía 0,56 gramos de platino por litro, impregnado en presencia de 0,53 % en peso de ácido cítrico, basado en el peso de las partículas de alúmina. En la Figura 11, la línea 1 muestra la curva de estabilidad de monóxido de carbono del catalizador de referencia patrón; la línea 2 representa la curva

25

30

287226



de estabilidad de hidrocarburo; las líneas 3 y 4 representan las curvas de estabilidad de monóxido de carbono e hidrocarburo respectivamente del catalizador tratado con ácido cítrico. Se observa inmediatamente que las líneas 3 y 4 se caracterizan ambas por tener una pendiente positiva, indicando un incremento en la estabilidad con el tiempo. El catalizador tratado con ácido cítrico tenía un factor de estabilidad "k" de hidrocarburo de 475,6 + comparado con 125,5 para el catalizador de referencia patrón, el factor de estabilidad "k" de monóxido de carbono era de 289,3 + comparado con 160,9 para el catalizador de referencia.

Después del primer procedimiento de ensayo de 40 horas, se retiraron las composiciones catalíticas de los diferentes convertidores para inspección y luego se volvieron a los convertidores para un segundo procedimiento de ensayo de 40 horas. Las curvas de estabilidad para segundo ensayo de evaluación de 40 horas se indican por las líneas 1A y 2A para el catalizador de referencia patrón y por las líneas 3A y 4A para el catalizador tratado con ácido cítrico. La interrupción en estas líneas a la duración de 40 horas resulta del hecho de que los catalizadores habían sido retirados de los convertidores individuales para poder realizar su inspección visual. Las curvas de estabilidad ampliadas desde 40 a 80 horas indican un mejoramiento continuado sustancial con relación al catalizador patrón. Es también importante que el mejoramiento con relación al catalizador patrón es mayor a 80 horas que lo que resultó a la terminación del primer procedimiento de ensayo de 40 horas.



287226

EJEMPLO VII

Se preparó un catalizador que contenía 0,35 gramos de platino (por litro) impregnado en presencia de 1,4 gramos de ácido tartárico por 150 gramos de la alúmina, o sea, 0,93 % en peso de ácido tartárico. Como se ilustra en la Figura 12, se hizo un ensayo de estabilidad de duración ampliada sobre esta composición catalítica particular. La línea 1 indica la curva de estabilidad con respecto a monóxido de carbono; la línea 2, la curva de estabilidad con respecto a la conversión de hidrocarburos; la línea 1A, la curva de estabilidad continuada con respecto a monóxido de carbono; y 2A la curva de estabilidad continuada con respecto a la conversión de hidrocarburos. En lo que se refiere a las líneas 1 y 2, los factores de estabilidad "k" para el catalizador tratado con ácido tartárico fueron 860,7 + y 242,1, respectivamente; los factores de estabilidad "k" para la composición catalítica de referencia patrón fueron 189,5 y 110,7, respectivamente. Este mejoramiento sustancial en la estabilidad se acusó también de modo notable durante el período ampliado de 40 a 80 horas.

Los ejemplos anteriores presentan datos que indican claramente los beneficios que se consiguen utilizando una composición catalítica que tenga la estructura física abarcada por el presente invento y preparada de acuerdo con el mismo. La utilización de una concentración particular de un ácido orgánico, durante la impregnación del material soporte de óxido inorgánico refractario con el componente metálico catalíticamente activo, da como resultado una composición catalítica que tiene un grado de estabi

287226 19



5 lidad extraordinariamente alto y totalmente inesperado con respecto a la conversión o eliminación de los componentes nocivos contenidos en los gases de escape de un motor de combustión interna de automóvil, de modo que estos gases de escape pueden descargarse en la atmósfera con características de nocividad notablemente menores.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 20 de Abril de 1962, bajo el número 189.101, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

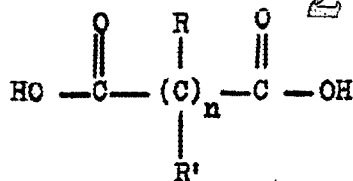
15 N O T A

20 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:

25 1.- Un procedimiento para hacer una preparación catalítica, el cual comprende el recurso de mezclar entre sí un material portador o soporte en forma de partículas, de óxido inorgánico, con un medio líquido de impregnación que contiene un componente metálico catalíticamente activo, en presencia de alrededor de 0,1% a 1,5% aproximadamente en peso, basado en el peso de dicho portador, de un ácido orgánico elegido de entre el grupo que consta de ácidos dibásicos y derivados de los mismos que tienen por  
30 fórmula estructural la siguiente:



287226



5 donde R se elige de entre hidrógeno, hidroxilo y grupos alcohólicos, R' se elige de entre hidrógeno, grupos de alcohol y carboxilo, y n está comprendido entre 0 y 6; y a continuación secar la mezcla.

10 2.- El procedimiento del punto 1, en el cual el ácido orgánico se mezcla con el material portador antes de añadir el medio de impregnación.

3.- El procedimiento del punto 1, en el cual el ácido orgánico y el medio impregnante se mezclan simultáneamente con el material portador.

15 4.- El procedimiento del punto 3, en el cual el material portador se mezcla con una solución acuosa que contiene el componente metálico catalíticamente activo y el ácido orgánico.

20 5.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 4, en el cual un material portador que consta al menos en gran parte de alúmina es impregnado con una solución que contiene el ácido orgánico y un compuesto de un metal elegido de entre los grupos V-A, VI-A y VIII de la Tabla periódica de los elementos, el cobre, la plata y el oro.

6.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el ácido orgánico comprende ácido cítrico.

30 7.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 5, en el cual el ácido orgánico comprende ácido tartárico.



4  
rico.

287226

8.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 7, en el cual el medio impregnante contiene una cantidad de compuesto de platino equivalente a de 0,05 a 1,1 gramos aproximadamente de platino por litro de material portador, y de alrededor de 0,13% a aproximadamente 0,70% en peso, basado en el material portador, del ácido orgánico.

9.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 8, en el cual se mezclan con el medio impregnante partículas de material portador, de forma esferoidal.

10.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 9, en el cual la mezcla, después del secado, se calienta a una temperatura entre los límites aproximados de 482° a 982°C, en una atmósfera no oxidante.

11.- El procedimiento del punto 10, en el cual la mezcla secada se calienta en presencia de hidrógeno.

12.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 11, en el cual la mezcla secada y caldeada se deja enfriar antes de exponerla a la atmósfera.

13.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1 a 12, en el cual el medio impregnante contiene un componente metálico distinto del platino, en proporción comprendida entre los límites aproximados de 0,011 a 2,2 gramos de metal por litro de material portador.

14.- Un procedimiento para hacer una preparación catalítica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los cinco dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

287226

19



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

Madrid, 19 JUL 1963



287226

*M. O. H.*

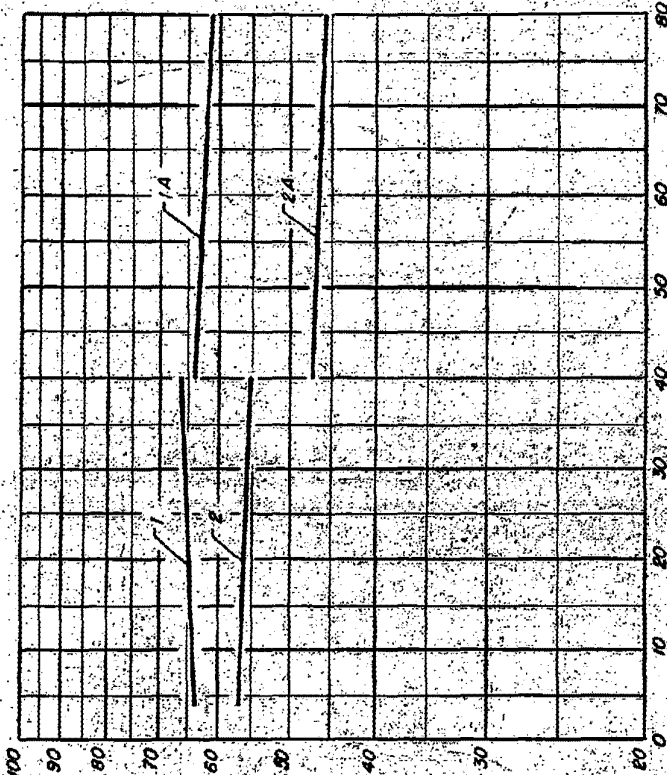


Fig. 12

287226

987.226

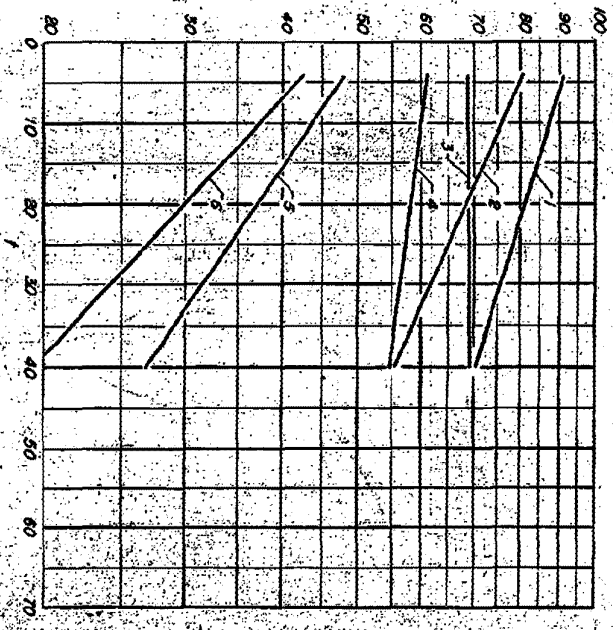


Fig. 10

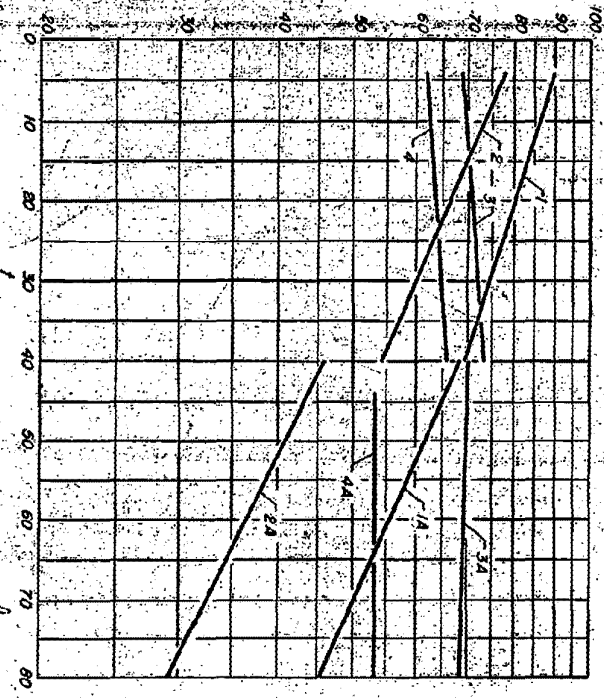


Fig. 11

287220



*Handwritten signature or initials*

287.226

FIG. 8

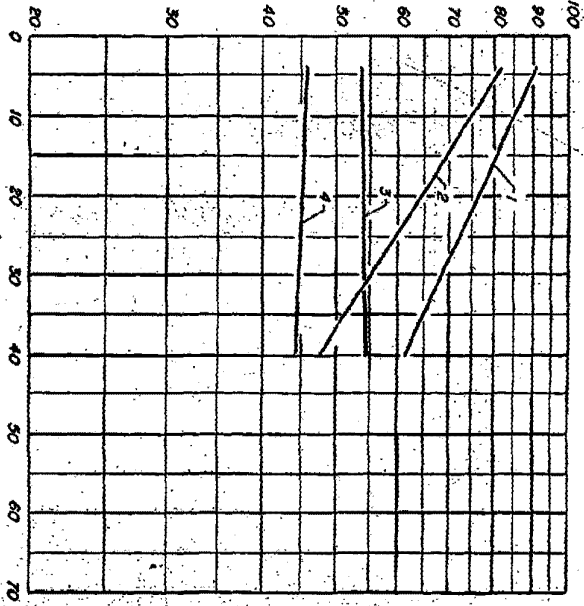
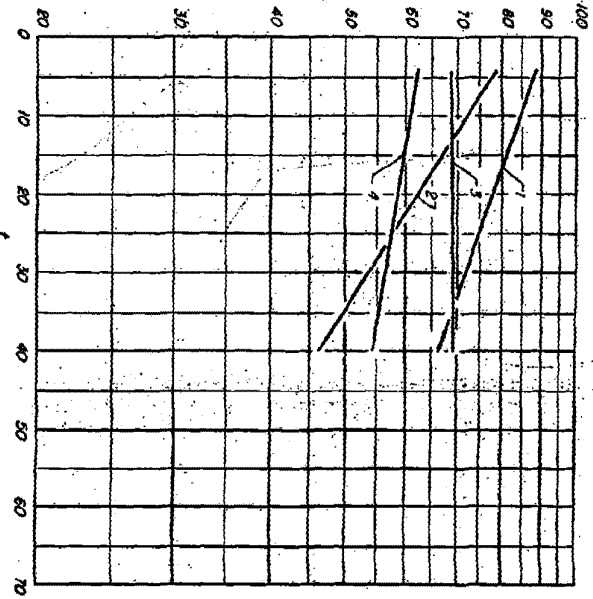


FIGURE 9



287226



*Handwritten signature*

287226

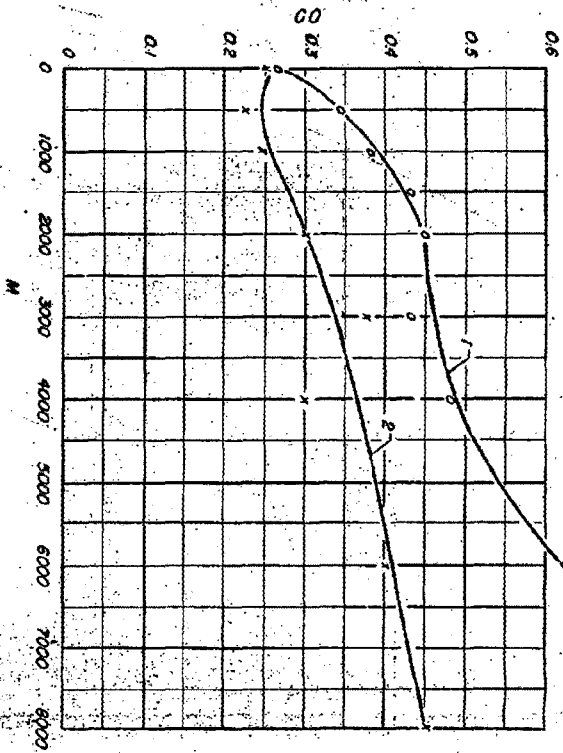


FIG. 6

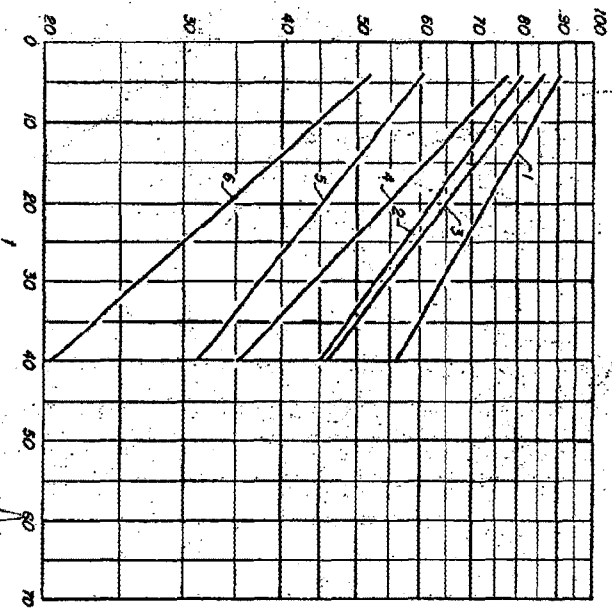


FIG. 7

287226

*W. J. ...*  
 W. J. ...  
 W. J. ...



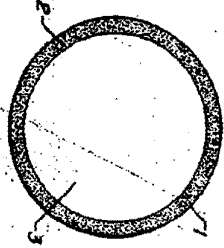


Fig. 1

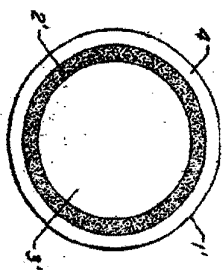


Fig. 2

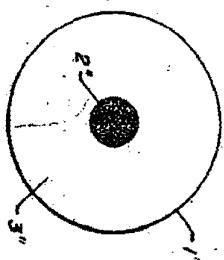


Fig. 3

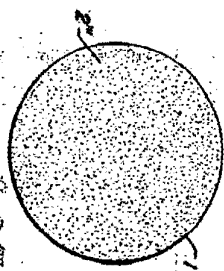
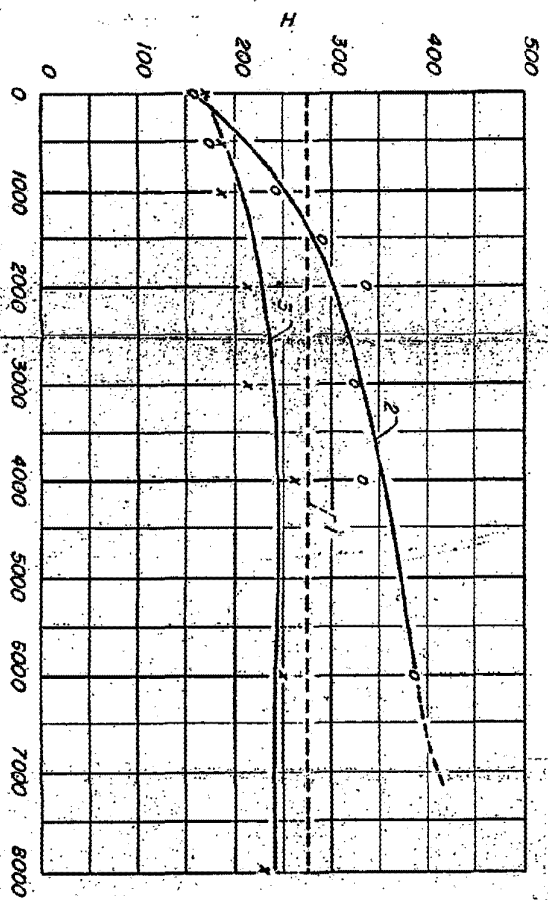


Fig. 4

Fig. 5



287228

*Handwritten signature*