



refiere, también, a catalizadores para uso en la realización de la oxidación catalítica de tales gases.

5 El metano es, actualmente, como resultado de su relativa baratura y de su presencia en el gas natural del Mar del Norte y de otras áreas, de uso creciente como combustible reductor. Puede ser oxidado en número de procesos industrialmente importantes.

10 Los hidrocarburos no quemados y el monóxido de carbono de los gases de escape de los motores de combustión interna y una amplia variedad de otros compuestos orgánicos, producidos por procesos bien conocidos de la industria química, presentan serios problemas de contaminación de la atmósfera. Las emanaciones producidas incluyen las de los motores, hornos de cocción, de pinturas industriales, procesos de impresión, esmaltado de alambres y operaciones de limpieza con solventes, tanques de almacenamiento de solventes y reacciones químicas, tales como las de la fabricación de etileno y óxido etileno, para mencionar unos cuantos de ellos.

20 El óxido de nitrógeno, que está presente en los gases de escape diesel, es, principalmente, óxido nítrico. Este es producido durante la combustión del combustible diesel, por la combinación del nitrógeno y oxígeno a las altas temperaturas y presiones presentes en una cámara de combustión. La presencia de óxido nítrico en los gases de escape es, particularmente peligroso, cuando el motor es usado en un espacio restringido.

25 Cualquier parámetro operativo del motor que reduzca la temperatura de combustión, reducirá el óxido ní



5 trico en su concentración. Por ejemplo, retardando el motor, incrementando la concentración del combustible, reduciendo la razón de compresión, reduciendo la potencia máxima del motor, y reciclando los gases de escape, todo esto ayudará a una reducción en los niveles de óxido nítrico.

10 Desgraciadamente, un número de estas modificaciones que reducen los niveles de óxido nítrico, también aumentan el CO y el contenido de hidrocarburo en los gases de escape y, por ello, no pueden ser usadas sin una unidad purificadora de los gases de escape.

15 La combustión catalítica es un procedimiento bien establecido para la eliminación de muchos de los componentes presentes en los escapes de un motor diesel. El sistema catalítico trabaja promoviendo la combustión del monóxido de carbono, hidrocarburos, aldehidos, etc., que están presentes en los gases de escape con el oxígeno. Los productos de esta reacción son dióxido de carbono y agua, que, desde luego, es inodora y no-tóxica. Contrariamente al motor de gasolina, en el motor diesel, puede haber hasta 20% de exceso de aire en los gases de escape y éste proveerá oxígeno suficiente para la reacción combus-
20 tiva. Todo lo que se necesita, pues, para la purificación catalítica de los escapes diesel, es la instalación de una cámara catalizadora en el sistema de escape del motor.

25 Como quiera que las reacciones de combustión catalítica, son mas efectivas cuanto más alta es la temperatura de escape, es preferible que la unidad catalítica sea instalada lo más cerca que sea posible del tubo de escape.



5 Generalmente hablando, en la oxidación catalítica, la reacción tiene lugar a una temperatura mucho más baja que la requerida para la combustión directa y, debido a que es una reacción superficial, está menos influenciada por la concentración de los reactantes.

10 Por razones de seguridad, la concentración de gases combustibles en las corrientes de aire de la instalación, no excede del 25% del límite inferior de explosión y, por consiguiente, no puede producirse la ignición. Las concentraciones de vapores que se encuentran en la polución del aire, puede alcanzar entre 1 a 1000 ppm y para que la combustión tenga lugar, el aire cargado de vapores ha de ser elevado a la temperatura de ignición autógena. Esta temperatura dependerá de la composición química de los gases. Ráramente es inferior a 500°C y puede ser hasta de 1000°C, para combustión completa.

15 El coste del combustible necesario para alcanzar estas temperaturas es, la mayor parte de las veces, prohibitivo y, en algunos casos, puede ser mayor que el coste operativo del proceso generador de los gases. Por lo tanto, si bien la combustión es un método atractivo para destruir los pululantes orgánicos, debido a que es continua y no produce emanaciones, es necesario un medio de reducir la temperatura de la reacción, para hacer el proceso más económico.

20 Los hidrocarburos, tales como metano y etano y otros componentes orgánicos, emitidos en el escape de los motores diesel, en condiciones de carga media o alta, requieren temperaturas catalizadoras relativamente altas,



antes de que la reacción tenga lugar. Así, pues, si pudie-
ra hacerse un catalizador que fuese activo para metano y
para los hidrocarburos bajos, a temperaturas de reacción
substancialmente bajas, ello constituiría un avance con-
siderable sobre los procesos existentes. Sin embargo, el
catalizador mismo ha de tener una estabilidad de tempera-
tura razonablemente alta (750-800°C). Problemas equivalen-
tes van asociados al uso de gas natural, (que es en su ma-
yor parte metano, pero incluye cierta proporción de H₂).

Importantes ventajas de la baja temperatura de
ignición son:

- a) mejor eficiencia de conversión del combusti-
ble y menores costos de funcionamiento (esto
es, en aquellos casos en que el efluente or-
gánico es usado como combustible);
- b) un mayor porcentaje de eliminación de gases
nocivos que escapan a la atmósfera;
- c) pueden ser usados intercambiadores de calor
más pequeños y un sistema reactor más barato,
y
- d) hace posible el uso de un lecho catalizador
individual, en lugar de uno doble, u otro sis-
tema más complicado.

Es un objeto de esta invención el proveer un pro-
ceso mediante el cual pueda tener lugar la ignición de
los contaminantes orgánicos, a baja temperatura, permitien-
do así que éstos sean más completamente eliminados de un
gas efluente que escapa a la atmosfera.

El control de la polución del aire, mediante



5

combustión catalítica, impone un número de restricciones en cuanto al tipo de catalizador que puede ser usado. Además de la necesidad de que el catalizador sea activo a bajas temperaturas, ha de ser también estable, tanto en condiciones oxidantes, como desoxidantes. El catalizador, al ser colocado en un reactor, ha de tener una presión muy baja de caída a través del lecho y debe ser resistente al desgaste, al choque térmico y al atoramiento por partículas de polvo.

10

Hasta el momento presente, el platino ha sido el catalizador preferido para el control de la polución del aire. En la forma convencionalmente soportada, el platino es más activo que el mejor de los catalizadores de base metal, es estable hasta por lo menos 750°C y es resistente al envenenamiento por muchos elementos, excepto plomo y fósforo.

15

20

Platino soportado ha sido usado, como lo han sido los catalizadores de metal base, en forma de bolitas, pero los problemas de caída de presión a través del lecho catalizador y de desgaste entre perdigones catalizadores, individuales, imponen severas limitaciones en el diseño del reactor catalizador.

25

La concentración de componentes orgánicos en los vapores es también importante. En muchos casos, la concentración no afecta significativamente a la temperatura de ignición. Una notable excepción, sin embargo, es el metano. La concentración de los vapores, sin embargo, y su composición, sí determinan la cantidad de oxígeno que será consumida y la elevación de temperatura que tendrá lu-



5 gar en el catalizador. Esto puede ser calculado y utilizado en el diseño de la planta reductora. Cuando sea significativo, el calor generado puede ser utilizado para apoyar la oxidación o reciclada para mantener la temperatura del gas procesado.

10 La temperatura de la corriente de gas, que contiene los vapores, determina en gran manera el diseño de la planta requerida para el control de polución. Cuando la temperatura es superior a la requerida para ignición el catalizador puede ser situado directamente en la corriente de gas. Ejemplos de este uso son los hornos de esmaltado de alambre, algunos hornos de secado de pintura, cocedores auto-limpiantes y sistemas de escape de motores diesel o de combustión interna.

15 Según un aspecto de la presente invención, un proceso para la eliminación de un componente orgánico de un gas que también contiene oxígeno, comprende el pasar el gas, a una temperatura elevada, a través de un catalizador soportado, comprendiendo un material inerte impregnado o
20 revestido con una mezcla o aleación de platino y rodio en la cual, el rodio, comprende de 20-50 peso % del total contenido de metal.

25 Según un segundo aspecto de la presente invención un catalizador para la oxidación de compuestos orgánicos, que de otra manera produciría contaminación de la atmósfera, comprende un material inerte impregnado o revestido con una mezcla o aleación de metales platino y rodio, en la cual, el rodio, comprende entre 20 a 50 peso % del contenido total de metal.



En ambos aspectos de la invención, el material inerte, es preferiblemente una estructura alveolada rígida, porosa, refractaria. Preferiblemente, también el material inerte lleva un primer revestimiento de un óxido metálico refractario, siendo impregnado después dicho revestimiento, o revestido con dicha mezcla o aleación de metales de platino y rodio.

Convenientemente, el 3^o al 4^o en peso %, (preferiblemente el 35 en peso %) del total de metal en la mezcla o aleación, es rodio.

La estructura alveolada refractaria, porosa, rígida, inerte, puede estar hecha de un material cerámico. Materiales cerámicos adecuados son circon-mullita, mullita, alfa alúmina, silimanita, silicatos de magnesio, circon, petalita, spodumene, cordierita, y aluminosilicatos. Un producto privado apropiado es el "Torvex" (marca comercial registrada), vendido por E.I. Du pont de Nemours & Co. Tanto el llamado "Torvex" directo o el de flujo cruzado, pueden ser usados.

Las siguientes características han sido encontradas como de resultados convenientes, en la explotación de la invención, pero no son, desde luego, obligatorias para la buena operación del proceso.

La estructura inerte, usada en el proceso de la presente invención, sobre la cual es depositado el óxido metálico refractario, es una unidad inerte de estructura rígida alveolada o un bloque que tiene una pluralidad de agujeros o canales transversales en la dirección del flujo del gas. La estructura ocupará, habitualmente, casi -

383629



- 9 -

5

10

15

20

25

toda la sección crucial del área de la zona de reacción, con empaquetadura entre la estructura y las paredes del reactor, de forma que impida que cualquier parte del gas traspase la estructura. Para áreas de gran sección crucial, digamos seis pulgadas, o más, es conveniente proveer una formación regularmente dispuesta de bloques estrechamente ajustados. También puede ser deseable, para una más completa purificación, el proveer la colocación secuencial o serial de bloques. En este último caso, y si se desea, la baja presión dorsal puede ser aún reducida, entre las capas de bloques, mediante acanaladuras huecas, paralelas a un extremo de un bloque, para ampliar las conexiones entre canales. Ventajosamente, la estructura unitaria es configurada para ajustar, preferiblemente, ajustar estrechamente, a la zona de reacción o reactor, dentro del cual ha de ser dispuesta. Bloques de materiales alveolares, apropiadamente configurados para soportar el catalizador, son situados en el reactor de forma que la dirección general de los canales celulares de flujo del gas, esté en línea con el flujo del gas a través del reactor. Alternativamente, los bloques pueden ser dispuestos de forma que el flujo del gas, a través del reactor, sea radial o transversal al curso general o total del gas.

El soporte estructural es construido de un material substancialmente químicamente inerte, rígido, sólido, poroso, refractario, capaz de mantener su forma y fuerza, por ejemplo a tan altas temperaturas como 1100°C., o más. El material refractario debe tener, preferiblemente, una densidad de masa de 0,45 a 1,05 gramos por centímetro cúbico.



bico, (de 0,5 a 0,9 gramos por centímetro cúbico es más conveniente) y no estar barnizado. El volumen accesible de poro, no incluyendo el volumen de los canales de flujo del gas, es, preferiblemente, mayor de 0,10 centímetros cúbicos por gramo de estructura, más preferiblemente entre 0,20 y 0,30 cc/g.

Las paredes de los canales de la estructura unitaria de soporte, de esta invención, contienen macroporos en comunicación con los canales, para proveer una superficie catalizadora incrementada, accesible, y una ausencia de gran número de pequeños poros, para conseguir una alta estabilidad a la temperatura y una buena resistencia. En tanto que el área de la cara superficial de una estructura tal, puede ser de 0.001 a 0.01 m²/g, incluyendo los canales, el área total de superficie es típicamente cientos de veces mayor, de forma que, la mayor parte de la reacción catalítica, tendrá lugar en los grandes poros. La estructura tiene, preferiblemente, una distribución de macroporos tal que, más del 95% del volumen de poros, es en poros que tienen un tamaño, es decir, un diámetro, mayor de 2000 unidades Angstrom, y un 5% del volumen de poros, es preferiblemente, en poros de un tamaño de 20.000 Å. En una realización preferida, sobre un 50% del volumen de poros, es en poros de tamaños superiores a 20.000 Å.

El área superficial de superficie del transportador, incluyendo las paredes de los canales de flujo de gas, debe ser tan grande como sea consistente con una contra presión aceptable en el sistema de circulación del gas. El área de superficie superficial será, a menudo, en



tre 0,5 y 6, preferiblemente entre 1 y 2,5, metros cuadra
dos por litro de soporte. Así, los canales que atraviesan
la estructura unitaria pueden ser de cualquier forma y ta-
maño consistentes, con la superficie superficial deseada
5 y deben ser lo bastante grandes para permitir el libre pa-
so del gas conteniendo contaminantes a purificar y para im-
pedir el atoramiento por cualquier materia sólida arrastra-
da por el gas. En una realización, los canales son general-
mente paralelos y se extienden a través del soporte de un
10 lado al lado opuesto y, preferiblemente, tales agujeros es-
tan separados unos de otros por las paredes que definen los
agujeros. En otra realización, una red de canales permea-
biliza el cuerpo. Los canales están inobstruidos ó substan-
cialmente inobstruidos al flujo del gas. Para una opera-
15 ción más eficiente, las aberturas de entrada a los canales
están distribuidas a través de, esencialmente, la cara en-
tera o sección crucial del soporte sujeta al contacto ini-
cial con el gas que ha de ser tratado. Los soportes estruc-
turales preferidos de esta invención, son de mullita o de
20 circón-mullita, caracterizados por tener buena resistencia
al choque térmico, debido a su bajo coeficiente de expan-
sión térmica, si bien, otros materiales cerámicos simila-
res químicamente inertes, refractarios, cristalinos, pue-
den ser también usados. Ejemplos de otros materiales refrac-
25 tarios, adecuados como soportes o portadores son, por ejem-
plo, alfa-alumina, silimanita, silicatos de magnesio, zir-
cón, petalita, spodumeno, cordierita, alumino-silicatos,
etc.

Contrariamente a un lecho catalizador de bolitas.



5

10

15

20

25

que ha de ser vertical, con flujos de gas hacia abajo, no existe restricción, ni para la posición, ni para la dirección del flujo de gas, en un catalizador cerámico alveolado, dentro de un reactor que lo contenga. Los paneles alveolados cerámicos, tienen una alta proporción superficie-volumen y por ello, al soportar metales catalíticos, producen catalizadores que son más activos que los catalizadores de perdigón gordo. Debido a su estructura abierta, la caída de presión a través de un lecho catalizador cerámico-alveolado, es solamente 1/20 de la de un lecho de bolitas de similares dimensiones. Los soportes alveolados tienen también alta resistencia al choque térmico y fuerza estructural y tienen la gran ventaja de ser resistentes al desgaste.

El óxido de metal refractario es depositado sobre el soporte (ya sea continuamente o discontinuamente) y, preferiblemente, la deposición es en forma de una película de entre 0,0004 y 0,001 pulgadas de espesor.

Un óxido tal, es un óxido de metal refractario calcinado que se caracteriza él mismo por una estructura porosa y que posee un gran volumen de poros interno y una área de superficie total y es designado por ello como un "activo" (es decir, catalíticamente activo) óxido metálico refractario.

Los óxidos metálicos refractarios activos, preferidos, contienen números de la gama o familia activada alúmina, que puede ser preparada, por ejemplo, precipitando una gelatina alumina hidrosa y, seguidamente, secando y calcinando para expeler el agua hidratada y proveer la



5 gama-alumina activa. Un óxido metálico refractario activo, particularmente preferido, es obtenido por secado y calcinación a temperaturas de 300°C a 800°C, de una mezcla precursora de fases alumina-hidrosas predominantes en trihidrato cristalino, esto es, conteniendo un exceso de 50% por peso de la total composición hidrato alumina, preferiblemente 65% a 95% por peso de una o más de las formas trihidratadas de gibsita, bayerita y nordstrandita por difracción rayos-X.

10 Otros óxidos metálicos refractarios activos, convenientes, incluyen, por ejemplo, berilia activa o calcinada, circonia, magnesia ó sílica, y combinaciones de óxidos de metales, tales como boria-alumina o sílica-alumina. Preferiblemente, el óxido refractario activo está compuesto, predominantemente, de óxidos de uno o más metales o Grupos II, III y IV, de la tabla periódica, que tengan números atómicos no excediendo 40. El depósito de óxido metálico refractario activo, puede constituir del 1 al 50 por ciento en peso del soporte unitario, preferiblemente del 5 al 30 por ciento en peso.

15 Al proveer al soporte de un depósito de óxido metálico refractario activo, de la presente invención, éste puede ser depositado sobre el soporte de diversas maneras. Uno de los métodos implica la inmersión del soporte en una solución de la sal del metal refractario y el calcinamiento, para descomponer la sal en la forma de óxido. Otro método preferido comprende la inmersión del soporte en una suspensión acuosa, dispersión o lechada del óxido refractario mismo, secado y calcinado. Por este método, pueden utilizarse suspensiones o dispersiones que contenen-

20

25

30



647473

5
10
15
20
25

gan sólidos en un 10% a 70% por peso, para depositar una cantidad adecuada de un óxido metálico refractario, sobre el soporte, en una sola aplicación. Con el fin de preparar un catalizador que tenga 10% en peso de alumina activada, sobre una estructura de circon-mullita, se usan entre 20 a 40% en peso de sólidos en la suspensión. El porcentaje de sólidos presentes es determinado sobre una base de ignición (ignición a 1100°C).

Un método particularmente preferido, implica la formación de una dispersión acuosa o lechada, como acabamos de describir, y el sometimiento de la mezcla a un triturado húmedo o moltura en la que el óxido metálico refractario es reducido a una forma finamente dividida y se obtiene un limo tixotrópico, que tiene la consistencia deseada, es decir, un contenido de sólidos de 10 a 70% en peso. El soporte es, entonces, sumergido en el limo, secado y calcinado. En general, se emplean temperaturas de calcinación de entre 150°C y 800°C. La calcinación es favorablemente conducida en aire, por ejemplo, insuflando aire seco, o puede ser llevada a cabo en contacto con otros gases, tales como oxígeno, nitrógeno, ó gas inyectado ó en condiciones de vacío. El óxido refractario es depositado sobre las superficies de la estructura, incluyendo las superficies de los canales y de los macroporos superficiales, en comunicación con las superficies de los canales, en forma de delgados depósitos, en una proporción de peso del 1% al 50% y, preferiblemente, del 5% al 30% respecto del peso del bloque.

El soporte estructural puede ser humedecido pre

383629



- 15 -

5 viamente a la aplicación del óxido de metal. En una realización, una estructura de circon-mullita, es sumergida en una suspensión acuosa que contenga la deseada concentración por peso de óxido refractario hidratado. La estructura, debido a su porosidad, absorberá la suspensión rápidamente. La estructura catalizadora es, entonces, secada y calcinada a una temperatura de entre 400°C y 800°C y, preferiblemente, entre 450°C y 550°C. Un bloque de circon-mullita de 1/8 de pié cúbico, absorbe aproximadamente de -
10 0,25 a 1 litro de la suspensión.

El catalizador soportado, realizado de acuerdo con la invención, tiene un depósito de óxido refractario sobre la estructura cerámica inerte y un metal catalíticamente activo, impregnado sobre el óxido refractario.

15 La impregnación con la mezcla ó aleación de platino y rodio, puede ser llevada a cabo por métodos conocidos de deposición de metales, catalíticamente activos, sobre soportes.

20 Por ejemplo, la estructura cerámica alveolar, con alumina activada depositada encima, puede ser sumergida en una solución de una sal inorgánica, soluble al agua o sales de platino y rodio, tales como ácido cloroplataínico y tricloruro de rodio, agitando la mezcla para asegurar la distribución uniforme, y precipitando los metales por reducción química o térmica ó precipitandolos, en
25 un estado químicamente combinado, sobre la estructura del catalizador. El metal es activado mediante técnicas convencionales.

Después de la impregnación con platino y rodio,



5 el catalizador puede, ventajosamente, ser puesto en contac
to con sulfuro hidrogeno, para fijar la aleación o mez-
cla platino-rodio en la película de óxido refractario acti-
vo, como un sulfuro y conseguir un catalizador más activo
y conveniente, con buena dispersión de los metales-plati-
no rodio, de forma que impida las migraciones del metal du-
rante el secado y el calcinado. Alternativamente, una solu-
ción acuosa de platino y rodio, puede ser reactivado con
sulfuro hidrogeno, para formar un sol y este sol aplicado
10 a la película de óxido metálico refractario activo. Si-
guiendo estos tratamientos el catalizador completo puede
ser calcinado dentro del alcance de 150°C a 800°C y en
las condiciones antes explicadas.

15 Es de desear que el catalizador definitivo ten-
ga la película de óxido refractario en el estado activado
o calcinado. La activación de la película de óxido metáli-
co refractario, puede ser efectuada previamente a la depo-
sición de la misma sobre el soporte o subsecuentemente a
ello e incluso después de la fase de impregnación de pla-
tino-rodio. Habitualmente, este material es calcinado o
20 parcialmente calcinado, antes de su colocación sobre el
portador y también después de dicha colocación y antes de
la deposición del componente metálico del grupo platino.
El catalizador conteniendo la mezcla metálica platino-ro-
25 dio, puede ser reducido, como por contacto con hidrógeno
molecular, a temperaturas elevadas, antes, durante ó des-
pués de calcinación.

30 La cantidad de platino y rodio necesaria varia-
rá; dependiendo de la proporción particular seleccionada.
En todos los casos, sin embargo, la cantidad del compues-



5

to platino y rodio añadido, será suficiente para proveer una cantidad pequeña, pero catalíticamente efectiva, del metal en el catalizador definitivo, para catalizar la eliminación de contaminantes del gas. En general, el monto total de platino y rodio puede estar en la escala de 0,05 a 10 por ciento, en peso, preferiblemente 0,5 a 2,0 por ciento (basado sobre el catalizador soportado total).

10

Concentraciones adecuadas, que nosotros hemos encontrado satisfactorias, son 0,9% w/w y 1,8% w/w.

EJEMPLO 1

15

Fué usado un catalizador consistente en una aleación de 35% rodio, 65% platino, depositada sobre "Torvex" (nombre comercial de un producto vendido por E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc).

20

Torvex es una estructura alveolar refractaria, rígida, inerte, de "mullita" cerámica. Tiene un primer revestimiento de un óxido metálico, refractario, consistente en alumina activa. La aleación 35% rodio - 65% platino, es depositada por una de las técnicas conocidas.

Usando este catalizador fueron determinadas las temperaturas de ignición para una amplia escala de moléculas orgánicas, frecuentemente encontradas en el aire polucionado. Los resultados se muestran en la tabla 4.



TABLA I

Temperaturas de ignición en 35% Rodio/Platino, en Catalizador Torvex, para moléculas encontradas en el aire contaminado

	Temperatura ignición °C	Temperatura de entrada para 90% conversión °C
5	Hidrogeno	20
	Monóxido de carbono	150
	Benzeno	180
	Tolueno	170
10	Xileno	200
	Alfa pinene	190
	Oxido mesitil	180
	Etanol	160
	nheptano	160
15	Metil isobutil ketone	175
	Metil etil ketone	175
	Dimetilformamido	200
	Etil acetato	275
	Metano (aire)	300
20	Metano (3% O ₂ /N ₂)	325
	Tiofeno	335
	Piridino	407
	Clorobutano	425
	Sulfuro hidrogeno	400
25	Disulfuro de carbono	350

La segunda columna indica la temperatura de la corriente de gas de entrada al lecho catalizador, que hemos encontrado ser necesaria para una conversión 90% del



contaminante en cuestión. Estas temperaturas son aprecia-
blemente más bajas que las temperaturas habitualmente ci-
tadas para la oxidación catalítica de estos compuestos.

EJEMPLO 2

5

10

Utilizando el mismo catalizador descrito en el
ejemplo 1 (pero con diferentes proporciones de Rodio:Pla-
tino), fué determinada la temperatura de ignición de un
gas conteniendo 1,5% w/w de metano en un 3% w/w de oxige-
no en el cual el resto era nitrógeno (con pequeñas cantie-
dades de óxidos de nitrógeno y los gases raros, (tales co-
mo el argón). La determinación fué llevada a cabo para
una escala de rodio/platino, desde 0 rodio - 100 platino,
a 0 platino - 100 rodio.

15

Los resultados fueron los siguientes:

20

Razón Rodio - Platino	Temperatura ignición °C
0 : 100	425
5 : 95	410
20 : 80	330
35 : 65	315
50 : 50	325
100 : 0	400

25

Los resultados indican claramente la más baja es-
cala de temperatura de ignición y, por consiguiente, la me-
yor eficiencia en la eliminación de contaminantes es, para
las razones rodio-platino, desde 20:80 a 50:50, con el pun-
to óptimo entre 30:70 y 40:60 y con valor maximo, a apróxi



madamente 35 peso %, rodio-platino.

EJEMPLO 3

Purificación de escapes de motores de combustión interna

La concentración de pululantes varía de motor a motor y depende también del modo de operar del motor. Para fines de comparación, se dan en la tabla 1 cifras típicas de los dos sistemas de motores.

TABLA 1.

Máximas Concentraciones de Emisión en Gases de Escape de Motores de gasolina y Diesel

	Monóxido de carbono %	Hidrocarburos p.p.m.	Oxido nítrico p.p.m.	Dioxido Sulfuro p.p.m.	Particulados g/m ²
Motor Diesel	0,1	300	4,000	200	0,5
Motor Gasolina	10	1,000	4,000	60	0,01

Las pruebas fueron llevadas a cabo en un motor de cilindro único Gardner IL2, de laboratorio, provisto de un freno de agua y ajustado para reproducir gases de escape típicos de los emitidos por motores diesel, operando en áreas cerradas. Las características operativas del motor son indicadas en la Tabla II.

.../...



TABLA II **383629**

Características operativas del motor de prueba

Condiciones	Caballos potencia freno	Escala Fuel lb/h	Escala aire lb/h.	Velocidad rev./min.	Temperatura gases escape °C
Ralenti	-	0,51	74,8	600	96
Media carga	7,5	5,14	119,0	1.190	487
Alta carga	11,0	6,20	116,0	1.170	597

5

10

La unidad de combustión catalítica, según la presente invención, usada en estas pruebas, fué conectada al tubo de escape, mediante un corto tubo de acero inoxidable. Después de pasar por el interior de la unidad catalizadora, los gases de escape fueron emitidos a la atmosfera a través de un silenciador convencional. La caída de presión en la unidad catalizadora fué de 0,4 pulgadas de agua.

15

20

Las emisiones de escapes y las concentraciones de aldehído elifático, antes y después del catalizador, fueron medidas mediante técnicas convencionales. Oxido nítrico y monóxido de carbono, fueron determinados mediante análisis infra-rojos. Las concentraciones de hidrocarbóno fueron determinadas, mediante cromatografía del gas, de muestras recogidas en tubos Haldane. Las concentraciones de humos en los gases de escape fueron obtenidas con un medidor de hujos Hatridge.

25

Pruebas de la efectividad del catalizador, para la purificación de gases de escape, fueron hechas bajo tres condiciones operativas - ralenti, media y alta -



5

cargas. Fueron efectuadas mediciones y tomadas muestras antes y después del catalizador y lo fueron 10 veces para cada condición del motor. Estas pruebas fueron diversificadas y un periodo de 15 minutos fué concedido entre las pruebas, para que las condiciones del motor se estabilizaran. Los resultados de estas pruebas se indican en la Tabla III.

10

Además de las emisiones de escapes relacionadas en estas tablas, el contenido de aldehído alifático y el olor de los gases de escape, fueron también determinados. En condiciones supuestamente estables del motor, la concentración de aldehído en los gases de escape, resultó variable y como resultado, la efectividad catalítica para la eliminación de aldehído, fué medida solamente en condiciones de plena carga. Tomando muestras simultáneamente, antes y después del catalizador, la concentración de aldehído se encontró reducida en 60 por ciento. El porcentaje de variación para límites de confianza del 95 por ciento, es de 41,3 a 78,5, por ciento. El olor de los gases de escape, después del catalizador, había mejorado significativamente.

15

20

25

Utilizando condiciones de ralenti, la temperatura de los gases de escape de 95°C, es demasiado baja para que pueda efectuarse la reacción catalítica. El efecto de la temperatura de los gases de escape, en la eliminación de monóxido de carbono, mediante el catalizador (35% rodio-platino sobre una estructura alveolar refractaria porosa rígida), fué determinado y se indica gráficamente en la Figura 1 que se acompaña. Los resultados muestran que el catalizador se hace efectivo a 170°C y su actividad creció rápidamente con el incremento de la temperatura de los



escapes.

TABLA III

A Resumen de Emisiones de Escapes al Ralenti
(Significado de diez pruebas).

Compuesto	Sin catalizador p.p.m. por vol.	Con catalizador p.p.m. por vol.	Variación %	Porcentaje variación para 95% límite confianza
Oxidos de nitrogeno	menos de 500	menos de 500		insignificante
Etano	15,3	17,0	11,10	insignificante.
Metano	-	-	-	insignificante.
Monóxido de carbono	1.032	1.014	0,17	insignificante
Humo	3,9*	4,0 *	2,56	insignificante

B Resumen de Emisiones de Escapes a media carga
(Significado de diez pruebas).

Compuesto	Sin catalizador p.p.m. por vol.	Con catalizador p.p.m. por vol.	Variación %	Porcentaje variación para 95% límite confianza
Oxidos de nitrogeno	2.270	2.125	6,4	insignificante
Etano	8,0	1,6	80,0	67,4-88,2
Metano	-	-	-	-
Monóxido de carbono	474	97	79,5	78,5-80,5
Humo	12,9 *	13,1 *	1,6	insignificante.



C Resumen de Emisiones de Escapes a plena carga
(Significado de diez pruebas).

5

10

15

20

25

Compuesto	Sin catalizador p.p.m. por vol.	Con catalizador p.p.m. por vol.	Variación %	Porcentaje variación para 95% límite confianza
Oxidos de Nitrogeno	2,097	2,281	8,8	insignificante
Etano	8,0	2,4	70,0	50,5-89,6
Metano	15,6	11,8	24,4	5,5-43,2
Monóxido de carbono	1,930	320	83,4	82,7-84,0
Humo	41,3 *	26,7 *	11,1	insignificante

* Humo expresado en unidades Hartridge de humo.

El grado de purificación de escapes, que se expresa en estas tablas en forma de porcentaje, puede ser incrementado hasta un valor teórico del cien por cien, aumentando el volumen del catalizador usado en la unidad de combustión. El aumento de volumen del catalizador daría también una variación significativa en la concentración de humos, antes y después del catalizador, pero en esta fase del desarrollo catalítico, esto no sería económico en un sistema comercial. Aunque el catalizador es menos efectivo para reducir el humo que lo es para reducir otras emisiones de escapes, el catalizador no queda revestido de partículas de humo y, por consiguiente, no pierde eficacia. Las partículas de humo son continuamente eliminadas por oxidación catalítica durante la vida operativa del catalizador.



EJEMPLO 4

Utilizando 1,5% metano o gas natural, inyectado como fuel a un gas de cola, de una fabricación de ácido nítrico, conteniendo cantidades típicas de NO, NO₂, N₂O, 3% O₂ y el resto de constituyentes inertes, tales como N₂ y Ar a presión atmosférica y a una velocidad espacial de - 100.000 hr⁻¹, se consiguieron las siguientes temperaturas de ignición para los catalizadores indicados:

5

Temperatura de ignición

10

Alveolado cerámico Pd/	275-300°C.
Torvex/Pt	425-450°C.
35% rodio-65%platino sobre Torvex	300-325°C.

La concentración total de metal de catalizador 35% rodio 65% platino, fué de 120 g por pié cúbico de catalizador (o aproximadamente 0,9% w/w).

15

Los catalizadores platino-rodio, según la presente invención, pueden considerarse aptos para una vida activa de por lo menos 2½ años. En tanto que los catalizadores Pd sobre alveolados cerámicos, muestran temperaturas de ignición aceptables, se ha demostrado que resultan inestables a estas temperaturas y se han dado casos de fracaso en un mes.

20

Los resultados muestran, así pués, que los catalizadores 35% rodio 65% platino, según la presente invención, combinan una provechosa baja temperatura de ignición, con una buena estabilidad en condiciones oxidantes, a temperaturas elevadas.

25

EJEMPLO 5.

Utilizando 1,78% por volumen de metano o gas na-



tural, inyectado a un gas de cola de una planta de ácido nítrico a 75 lbs, por pulgada cuadrada (p.s.i.) de presión, que contenia también 3% por volumen de oxígeno y 2000 ppm óxidos de nitrógeno, fueron obtenidos los siguientes resultados, con 35% rodio 65% platino sobre mullita ("torvex"):

5

Temperatura de ignición 325°C.
 Eficiencia conversión metano: Mayor de 90%.
 Estabilidad del catalizador: buena.

NOTA REIVINDICATORIA

10

En esta Patente de Invención se reivindica:

15

1.- Perfeccionamientos en los procesos de oxidación catalitica de compuestos organicos, en un proceso para la eliminación de un compuesto orgánico de un gas, conteniendo también oxígeno, que comprende el paso del gas, a una temperatura por encima de la temperatura de ignición del gas a través de un catalizador soportado, comprendiendo un material inerte, impregnado ó revestido con una mezcla ó aleación de platino y rodio, (metales), en la cual el rodio comprende de 20 a 50 peso % del contenido total de metal.

20

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, en los cuales el material inerte es una estructura rígida porosa, refractaria, alveolar.

25

3.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 ó 2, en los cuales el material inerte tiene, sobre su superficie, un óxido metálico refractario.

30

4.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en los cuales el compuesto orgánico es un contaminante atmosférico de un proceso industrial.

5.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, en los cuales el gas es un escape de un motor de

ry.

.../...



combustión.

6.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 5, en los cuales el compuesto orgánico es monóxido de carbono o un hidrocarbano.

5 7.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 6, en los cuales el hidrocarbano es un hidrocarbano inferior.

8.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los cuales el gas inicia la reacción a una temperatura por debajo de 350°C.

10 9.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 8, en los cuales la reacción comienza a desde 150-300°C.

10.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1-9, en los cuales el rodio comprende 30-40 peso % del metal total de la mezcla ó aleación.

15 11.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 10, en los cuales el rodio comprende alrededor del 35 peso % del metal total de la mezcla o aleación.

20 12.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los cuales el material - inerte es una cerámica.

25 13.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 12, en los cuales la cerámica comprende un material seleccionado de un grupo que comprende circon-mullita, mullita, alfa alumina, silimanita, silicatos de magnesia, circon, petalita, spodumeno, cordierita y alumino-silicatos.

14.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, en los cuales el metal-óxido refractario es catalíticamente activo.

30 15.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 14, en los cuales el óxido de metal catalíticamente activo, refractario, es, al menos, uno de los siguientes: alu-



mina calcinada o activa, berilia, circonia, magnesia y silica.

5 16.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 14, en los cuales el óxido metálico refractario, catalíticamente activo, comprende una cantidad principal de un óxido de, al menos, uno de los grupos metal II, III y IV de la tabla periódica, que tienen números atómicos no excediendo 40.

10 17.- Perfeccionamientos en y referentes a la catálisis, que incluyen un catalizador para la oxidación de compuestos orgánicos que, en otro caso producirían contaminación atmosférica, que comprende un material inerte, impregnado o revestido con una mezcla o aleación de platino y rodio, en el cual el rodio comprende de 20 a 50 % en peso, del total contenido de metal.

15 18.- Perfeccionamientos que comprenden un catalizador según reivindicación 16, en el que el material inerte es una estructura alveolar refractaria porosa rígida.

20 19.- Perfeccionamientos que comprenden un catalizador según las reivindicaciones 17 ó 18, en el cual el material inerte tiene sobre su superficie un óxido metálico refractario.

25 20.- Perfeccionamientos que comprenden un catalizador según las reivindicaciones 17, 18 ó 19, en el cual el rodio comprende 30-40 % peso del total metal de la mezcla o aleación.

30 21.- Perfeccionamientos que comprenden un catalizador según reivindicación 20 en el cual el rodio comprende alrededor del 35 en peso %, del metal total de la mezcla ó aleación.

22.- Perfeccionamientos que comprenden un catali-

.../...



zador según las reivindicaciones 17 - 21, en el cual el material inerte es una cerámica.

5 23.- Perfeccionamientos que comprenden un catalizador según la reivindicación 22, en el cual la cerámica comprende un material seleccionado de entre el grupo que comprende circon-mullita, mullita, alfa alumina, silimanita, silicatos de magnesio, circon, petalita, spodumeno, cordierita y los aluminio silicatos.

10 24.- Perfeccionamientos que comprenden un catalizador según la reivindicación 19, en el que el óxido metálico refractario es catalíticamente activo.

15 25.- Perfeccionamientos que comprenden un catalizador según la reivindicación 24, en el que el óxido metálico catalíticamente activo, refractario, es alumina activa.

26.- Perfeccionamientos que comprenden un escape de motor de combustión conteniendo un catalizador de acuerdo con reivindicaciones 17-25-.

20 27.- Perfeccionamientos que comprenden un proceso ó catalizador, con referencia a los ejemplos.

25 28.- Perfeccionamientos que comprenden un proceso para la eliminación de un compuesto orgánico de un gas, que contiene también gas, substancialmente como se ha descrito arriba y con referencia a los ejemplos que se acompañan.

30 29.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS PROCESOS DE OXIDACION CATALITICA DE COMPUESTOS ORGANICOS", de conformidad en un todo en lo esencial y fines industriales a lo descrito en la precedente memoria descriptiva y graficamente representada en los adjuntos planos para su mejor

Ref.

.../...



comprensión.

Esta memoria consta de VEINTINUEVE hojas, escritas o mecanografiadas por una sola cara a doble espacio.

Madrid, 22 FEB. 1973

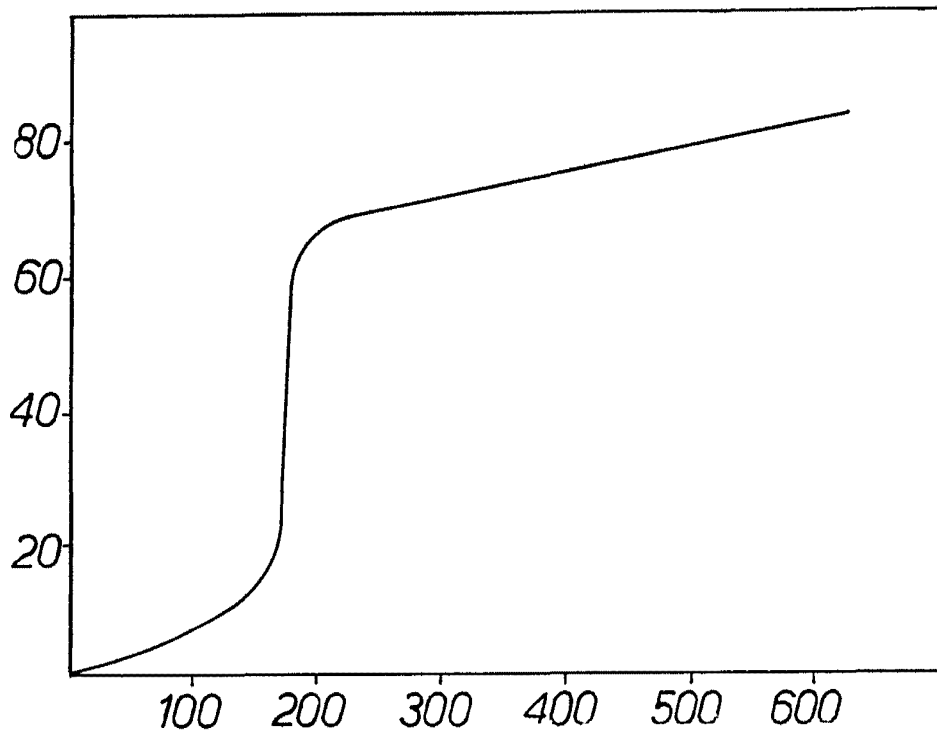
Por autorización de la interesada.

JOSE LOPEZ CORTES
F. P.
[Handwritten signature]

[Handwritten mark]

383629

14 SEP 1970



11 SEP 1970

[Handwritten signature]