

405747



P.- 51.693

U.S. Patent Nº 3.565.830

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.²: B01j

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

A nombre de ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 430 Mountain Avenue, Murray Hill,
Nueva Jersey 07974, Estados Unidos
de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA
COMPOSICION CATALITICA"

(Clase Internacional B01j)

405747

13 S



Esta invención se refiere a la fabricación de catalizadores, y más particularmente a catalizadores compuestos de un soporte refractario relativamente poroso provisto de una película o recubrimiento delgado de un óxido metálico refractario catalíticamente activo, película que está impregnada con un metal catalíticamente activo. En una realización más específica, la presente invención está orientada a la preparación de catalizadores que tienen una estructura catalítica que los hace particularmente adecuados para uso como catalizadores de oxidación en la purificación de gases de escape de automóviles y gases residuales industriales.

Los metales y óxidos metálicos del Grupo VIII de la tabla periódica se han reconocido desde hace largo tiempo como catalizadores de oxidación de hidrocarburos. Han sido empleados, por ejemplo, per se en forma de bolitas o nódulos o en forma granular, pero más comúnmente se han depositado como el componente catalíticamente activo sobre una base o soporte. Si bien muchos de estos catalizadores de oxidación se comportan satisfactoriamente en condiciones relativamente suaves, ha sido general la demanda de un catalizador de oxidación que sea suficientemente activo químicamente y lo bastante

405747

13



sólido físicamente para resistir condiciones de operación extremadamente severas durante largos períodos de tiempo. Por ejemplo, el empleo de catalizadores de oxidación para la purificación de gases de escape de automóviles ha sido sugerido en el pasado, pero no ha sido ampliamente adoptado debido al hecho de que los catalizadores disponibles o bien poseían una actividad insuficiente, o su vida útil era corta y/o eran incapaces de soportar las cargas y esfuerzos físicos implicados. Esta invención se refiere a la preparación de un catalizador de gran actividad, larga vida y extremada estabilidad.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una película o recubrimiento de un óxido metálico refractario en una forma activa químicamente, es decir, catalíticamente, sobre la superficie externa de un material refractario relativamente poroso y catalíticamente inerte, y la película está impregnada con un compuesto soluble en agua de un metal del grupo del platino. La película impregnada, que puede ser continua o discontinua pero que usualmente es relativamente uniforme en toda su superficie, está tratada en la realización preferida con, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno para fijar el impregnante metálico activo en una forma relati-

405747



vamente insoluble en agua, esto es, en el sulfuro cuando se utiliza sulfuro de hidrógeno.

La base o el soporte refractario inerte de la presente invención, sobre el que se deposita una película de óxido metálico refractario activo, es un cuerpo sólido que constituye un esqueleto unitario o monolítico, que tiene una pluralidad de aberturas o canales no obstruidos que lo atraviesan en una dirección de flujo fluido deseada y es preferiblemente de un tamaño que permite la ocupación por uno o más de los cuerpos de al menos una porción principal del área de la sección transversal de la zona de reacción a emplear. Ventajosamente, el cuerpo unitario está conformado para adaptarse a la zona de reacción en la que ha de situarse.

El soporte o base está fabricado a partir de un material sólido, rígido, sustancialmente catalíticamente inactivo y sustancialmente químicamente inerte, capaz de mantener su forma y resistencia a temperaturas elevadas por ejemplo hasta 1100°C ó más. El material tiene frecuentemente una densidad aparente de aproximadamente 0,45 a 1,05 gramos por centímetro cúbico, preferiblemente de aproximadamente 0,5 a 0,9 gramos por centímetro cúbico, no está vidriado, y puede contener una proporción

405747 13 S



principal de material cristalino. Preferiblemente,
el material tiene forma esencialmente cristalina
y, ventajosamente, tiene al menos aproximadamente
un 90% de material cristalino, y se caracteriza por
5 la ausencia de cualquier cantidad significativa de
matrices vítreas o amorfas, por ejemplo, del tipo
encontrado en los materiales de porcelana. Además,
el soporte tiene una porosidad accesible considera-
ble, en lo que se diferencia de la porcelana sustan-
10 cialmente no porosa utilizada para aplicaciones
eléctricas, por ejemplo, en la fabricación de bu-
jías de encendido, caracterizada por tener una po-
rosidad accesible relativamente escasa, típicamen-
te de aproximadamente $0,011 \text{ cm}^3/\text{gramo}$. El volumen
15 de poros accesibles del soporte de esta invención,
sin incluir el volumen del canal de corriente flui-
da, es al menos de $0,03$ centímetros cúbicos por
gramo de soporte, estando comprendido preferible-
mente en el margen de $0,1$ a $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Tales medi-
20 das del volumen de poros accesibles se efectuaron
poniendo bajo presión el material con Hg desde la
presión atmosférica hasta aproximadamente $84,4$
 kg/cm^2 , lo cual es equivalente a una medida de po-
ros entre aproximadamente 1400 \AA y 100.000 \AA de
25 diámetro. El Hg penetra en los poros sin mojar el

405747

133



material. El soporte exhibe un volumen de poros de
agua sustancial, es decir que, cuando se sumerge en
agua y se moja, y después, cuando se elimina de los
canales esencialmente la totalidad del agua libre,
5 el soporte retiene una cantidad considerable de agua
absorbida en sus poros. El agua retenida constituye
generalmente al menos aproximadamente 10% basado en
el peso seco del soporte antes de la inmersión, y
a menudo esta cantidad no excede de aproximadamente
10 60% o algo más. Preferiblemente, la cantidad de agua
retenida o volumen de poros de agua está comprendi-
da entre aproximadamente 15 y 50% del soporte seco.
Muchos de los soportes exhiben volúmenes de poros
de agua comprendidos dentro del margen de aproxima-
15 damente 20 a 40 ó 45%.

Las paredes de los canales del soporte
que constituye el esqueleto unitario de la inven-
ción pueden contener macroporos en comunicación con
los canales que proporcionan una superficie accesi-
20 ble mayor al catalizador y, preferiblemente, no exis-
ten poros pequeños, lo que confiere estabilidad a
las temperaturas altas y resistencia mecánica. Mien-
tras que el área superficial de tales estructuras
puede ser del orden de 0,001 a 0,01 m²/g con inclu-
25 sión de los canales, la superficie total es típica-

405747

13



mente muchas veces mayor, por lo que la reacción catalítica tendrá lugar en gran parte en los poros grandes. La estructura que constituye el esqueleto puede tener una distribución de macroporos tal que

5 al menos el 95% del volumen de poros corresponda a poros de un tamaño, es decir de un diámetro, de más de 2.000 A, y al menos un 5% del volumen de poros corresponda a poros que tengan un tamaño de

10 más de 20.000 A. En una realización preferida, al menos 20% del volumen de poros corresponde a poros de un tamaño mayor de 20.000 A. El soporte puede tener otras distribuciones de poros siempre que

el volumen de poros total indique una estructura que tenga al menos 0,03 cm³/g, preferiblemente al

15 menos 0,1 cm³/g, de volumen de poros. Así, al menos 95% del volumen de poros puede corresponder a macroporos de tamaño mayor de 200 A. Asimismo, una cierta porción del volumen de poros, por ejemplo, al menos aproximadamente 5%, puede ser de poros de un

20 tamaño de al menos 2.000 A. Generalmente, la superficie total, es decir con inclusión de los poros, de la base o soporte de la presente invención, distintamente de la superficie aparente, es al menos aproximadamente de 0,08 metros cuadrados por

25 gramo, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a 2

405747

13 SEP 1972



metros cuadrados por gramo. El área superficial geométrica o superficie aparente del soporte incluyendo las paredes de las aberturas debería ser tan grande como sea compatible con una contrapresión aceptable en el sistema de corriente fluida. Ordinariamente, en el tratamiento de gases de escape de automóviles, el volumen de catalizador y el área superficial se ajustan para una contrapresión menor de aproximadamente $0,7 \text{ kg/cm}^2$, y preferiblemente menor de aproximadamente $0,35 \text{ kg/cm}^2$, a aceleración máxima. El área superficial será frecuentemente de aproximadamente 0,5 a 6, preferiblemente de 1 a 2,5, metros cuadrados por litro de soporte.

Así, las aberturas existentes a través de la masa pueden ser de cualquier forma y tamaño aceptable con el área superficial deseada, y deberían ser lo bastante grandes para permitir libremente el paso de los fluidos que hayan de reaccionar y para impedir el atascamiento por las partículas de materia sólida que puedan estar presentes en los fluidos como, por ejemplo, compuestos de plomo. En una realización, los canales o aberturas son generalmente paralelos y se extienden a través del soporte desde un lado a otro lado opuesto, estando separadas usualmente tales aberturas unas de otras por paredes pre-

405747

13 SET.



feriblemente delgadas que definen las aberturas. En
otra realización, una red de canales atraviesa la
masa haciéndola permeable. Los canales no están
obstruidos o sustancialmente no están obstruidos
5 en relación con el flujo de los fluidos. Para una
operación de eficiencia óptima, las aberturas están
distribuidas a través de esencialmente toda la super-
ficie o corte transversal del soporte sometido al
contacto inicial con el fluido que haya de hacerse
10 reaccionar. Los soportes o bases preferidos son zir-
cón-mullita, caracterizada por tener una resistencia
satisfactoria al choque térmico debido a su bajo
coeficiente de expansión térmica, y alfa-alúmina,
aunque se pueden emplear también otros materiales
15 cerámicos cristalinos refractarios y químicamente
inertes similares. Ejemplos de otros materiales re-
fractarios adecuados como soporte o base son, por
ejemplo, sillimanita, silicatos de magnesio, zir-
cón, petalita, espodumeno, cordierita, alumino-si-
20 licatos, mullita, etc. Cualquiera de estos materia-
les, que usualmente son esencialmente cristalinos,
se puede transformar en masas refractarias en caso
deseado, en mezcla con una pequeña cantidad de un
aglutinante. Aglutinantes adecuados incluyen arcil-
25 llas, por ejemplo, arcillas muy plásticas, carbonato

405747

13 SET



cálcico, silicatos de aluminio y magnesio (gomas V) y Na_2SiO_3 , utilizado bien sea aisladamente o en una combinación equilibrada.

5 El óxido metálico catalíticamente activo se deposita sobre la superficie externa del soporte que constituye el esqueleto unitario en forma de un depósito delgado continuo o en forma de un depósito delgado discontinuo, usualmente con un espesor de aproximadamente 2,54 a 127 micras, preferiblemente de 10,2 a 25,4 micras, y cuando está mezclado con un metal del grupo del platino, constituye la película o recubrimiento sobre el soporte de la invención. El óxido metálico refractario catalíticamente activo se caracteriza por una estructura porosa que posee un gran volumen de poros internos y una gran superficie total. Su presencia en el catalizador de la invención es importante, ya que la impregnación del soporte directamente con el metal del grupo del platino proporciona un catalizador insatisfactorio. Generalmente, la superficie total de la película de óxido metálico refractario activo será al menos aproximadamente de 25 metros cuadrados/gramo, preferiblemente al menos aproximadamente de 100 metros cuadrados/gramo. Tales óxidos se pueden preparar deshidratando al menos parcialmente, preferiblemente de modo

10

15

20

25

405747

13 SEP



sustancialmente completo, la forma hidratada del
óxido por calcinación, y activándola así, usualmen
te a temperaturas de aproximadamente 150 a 700°C u
800°C, o algo más. Las películas de óxido metálico
5 activo preferidas contienen miembros de la familia
de la gamma-alúmina o alúmina activada que se pue-
den preparar, por ejemplo, por precipitación de
un gel de alúmina hidratado y secado y calcinación
posteriores para expulsar el agua de hidratación y
10 proporcionar la gamma-alúmina activa. Un óxido metá-
lico refractario activo particularmente preferido
se obtiene por secado y calcinación a temperaturas
de aproximadamente 300° a 700° u 800°C, de una mez-
cla de fases de alúmina hidratada precursoras en
15 las que predomina el trihidrato cristalino, esto
es, que contienen más de aproximadamente 50% de la
composición de hidrato de alúmina total, preferible-
mente de aproximadamente 65 a 95%, de una o más de
las formas trihidratadas gibbsita, bayerita y nordstran
20 dita (anteriormente conocida como randomita), deter-
minado por difracción de rayos X. Sustancialmente
el resto del hidrato, es decir, al menos 5% y pre-
feriblemente de aproximadamente 5 a 35%, puede ser
alúmina amorfa hidratada o monohidrato de alúmina
25 (boehmita). La calcinación de la alúmina hidratada



405747

precursora se controla preferiblemente de tal modo que la gamma-alúmina obtenida contenga alúmina monohidratada en una cantidad sustancialmente equivalente a la originalmente presente en la mezcla de las

5 fases de alúmina hidratada precursora ricas en trihidrato. Otros óxidos metálicos activos apropiados incluyen, por ejemplo, óxido de berilio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, sílice, etc., activos o calcinados, y combinaciones de óxidos metálicos

10 tales como óxido de boro-alúmina, sílice-alúmina, etc. Preferiblemente, la película está compuesta predominantemente por óxidos de uno o más metales de los Grupos II, III y IV que tienen números atómicos que no exceden de 40. La concentración de la película

15 de óxido metálico refractario activo es usualmente de aproximadamente 15 a 150 gramos por litro del soporte unitario, preferiblemente de aproximadamente 30 a 75 gramos por litro.

La aplicación al soporte de un recubrimien

20 to o capa del óxido metálico refractario calcinado o activo de la presente invención se puede llevar a cabo de varias maneras. Un método comprende sumergir el soporte en una solución de la sal del metal refractario químicamente activo, y calcinar para

25 descomponer la sal en la forma óxido. Este método

405747

13 S



requiere generalmente varias inmersiones similares, no obstante, antes de que se obtenga una película o capa satisfactoria. Un método más preferido comprende sumergir el soporte en una suspensión, dispersión o papilla acuosa del óxido refractario propiamente dicho, secar y calcinar. En este método, si bien se pueden utilizar suspensiones o dispersiones que tengan un contenido de sólidos comprendido en el margen de aproximadamente 10 ó 30 a 70% en peso para depositar una cantidad adecuada de un óxido metálico refractario activo sobre el soporte en una sola aplicación, se prefiere que aquéllas contengan aproximadamente de 15 a 50% en peso de sólidos. Las dispersiones que contienen más de 50% en peso de sólidos son en muchos casos demasiado viscosas para el procedimiento de producción del recubrimiento o película. Con objeto de preparar un catalizador que tenga 10% de alúmina activada sobre una estructura de zircón-mullita, por ejemplo, se puede utilizar un contenido de aproximadamente 20 a 40% de sólidos en suspensión. Un método particularmente preferido implica formar una dispersión o papilla acuosa como se acaba de describir y someter la mezcla a una operación de trituración o molienda en húmedo, con lo cual el óxido metálico re

405747



fractario se reduce a una forma finamente dividida
y se obtiene una pasta acuosa tixotrópica, que tie-
ne la consistencia deseada, con un contenido de só-
lidos como se ha indicado arriba. El soporte se su-
5 merge después en la pasta acuosa, se seca y se cal-
cina. En general, se emplean temperaturas de calci-
nación comprendidas dentro del margen de aproximada-
mente 150 a 700 u 800°C. La calcinación se lleva a
cabo favorablemente en aire, por ejemplo, en corrien-
10 te de aire secado, o bien se puede llevar a cabo
en contacto con otros gases tales como oxígeno, ni-
trógeno, hidrógeno, gas de combustión, etc., o en
condiciones de vacío. El óxido refractario se depo-
sita sobre las superficies de la estructura que cons-
15 tituye el esqueleto con inclusión de las superficies
de los canales y de los macroporos superficiales
en comunicación con las superficies de los canales
en forma de depósitos delgados, en una proporción
en peso de aproximadamente 1% a 50%, y preferible-
20 mente de aproximadamente 5% a 30% con relación al
peso del soporte.

En una realización preferida de la presen-
te invención, el soporte se moja ventajosamente an-
tes de aplicar el recubrimiento de óxido metálico
25 refractario activo. Esta operación comprende sumer-

405747

13



gir el soporte en agua durante un tiempo suficiente para llenar los poros del soporte con agua. El soporte se escurre después y se puede soplar con aire u otro gas para eliminar el exceso de agua. En una
5 realización preferida, una estructura de zircón-mullita que constituye un esqueleto se sumerge en una suspensión acuosa que contiene la concentración en peso deseada de óxido refractario activo. Se ha encontrado que la estructura que constituye el esque-
10 leto absorbe fácilmente la suspensión, debido a su porosidad. La estructura de catalizador se seca después y se calcina a una temperatura de aproximadamente 400°C-800°C, y preferiblemente de 450°C-550°C. Un bloque de zircón-mullita de 3,5 dm³ puede absor-
15 ber alrededor de 0,25 a 1 litro de la suspensión.

El catalizador de acuerdo con el método de la presente invención, tiene la película de óxido metálico refractario activo impregnada con un metal del grupo del platino (p. ej., platino, paladio,
20 rutenio, iridio, rodio o combinaciones de los mismos). La impregnación con el metal del grupo del platino se puede llevar a cabo sumergiendo el soporte con su película adherente en una solución de una
25 sal inorgánica soluble en agua del metal o metales del grupo del platino y agitando la mezcla para ase-

405747

13



gurar la distribución uniforme del metal. Si se desea, la operación de mojado descrita arriba se puede emplear también después que se ha depositado la película de óxido metálico activo y antes de la impregnación con el metal catalítico. En el catalizador final, el metal del grupo del platino se puede hallar en estado libre o combinado, pero si se encuentra en forma elemental se prefiere que el metal se halle en un estado suficientemente dividido que no sea detectable por técnicas de difracción de rayos X, es decir, en forma de cristalitas de un tamaño menor de 50 A. Después de la impregnación con el metal del grupo del platino, el catalizador se puede poner en contacto ventajosamente con sulfuro de hidrógeno para fijar el metal del grupo del platino en la película de óxido refractario activo en forma de sulfuro y proporcionar un catalizador más activo y adecuado con una dispersión satisfactoria del metal del grupo del platino en una forma que impide la migración del metal durante el secado y la calcinación. Alternativamente, se puede hacer reaccionar una solución acuosa de un compuesto del metal del grupo del platino con sulfuro de hidrógeno para formar un sol, y este sol puede aplicarse a la película de óxido metálico refractario activo.

405747



Después de tales tratamientos, el catalizador acabado se puede calcinar dentro del margen de 150 a 700 u 800°C, y en las condiciones gaseosas que se han indicado anteriormente.

5 El catalizador final ha de tener la película de óxido metálico refractario activo en el estado activado o calcinado. La activación de la película de óxido metálico refractario puede llevarse a cabo antes de depositar la película sobre el
10 soporte o después de ello, e incluso después de la etapa de impregnación con el metal del grupo del platino. Usualmente, el material formador de película se calcina antes de depositarlo sobre el soporte, y también después de tal deposición y antes
15 de la deposición del componente metálico del grupo del platino. La calcinación esencial de la película de óxido metálico refractario se puede realizar durante el período de utilización inicial en la
20 conversión de gases de escape, pero esto no constituye una operación preferida, dado que podría dar lugar a la descarga de gases contaminados durante esta etapa de operación. El catalizador que contiene el metal del grupo del platino se puede reducir, por ejemplo por contacto con hidrógeno molecular a
25 temperaturas elevadas antes de, durante, o después

405747

13 SEP



de la calcinación.

Aparte del método arriba descrito de preparación del catalizador de la presente invención, el catalizador es susceptible de ser fabricado por otros métodos como, por ejemplo, el método descrito en la solicitud de patente de EE.UU. de los mismos inventores Núm. de Serie 256.820, presentada en fecha 7 de febrero de 1963, y en su solicitud divisional que lleva el Núm. de Serie 527.494, presentada en fecha 15 de febrero de 1966, ambas incorporadas aquí como referencia.

De acuerdo con el método de las últimas solicitudes citadas, se forma primeramente una dispersión acuosa que contiene un óxido metálico refractario químicamente activo, es decir, catalíticamente activo y un compuesto de un metal del grupo del platino soluble en agua. El óxido metálico refractario se puede combinar con el compuesto del metal del grupo del platino, mientras que el primero se encuentra en su forma hidratada o en forma deshidratada (activada o calcinada). La dispersión acuosa se aplica luego a las superficies externas del soporte refractario química y catalíticamente inerte, y el soporte así recubierto se calcina para obtener el soporte provisto de una película de dicho óxido

405747

13 S



metálico refractario activo que contiene cantida-
des catalíticamente efectivas del metal del grupo
del platino. La película puede ser continua o dis-
continua, pero usualmente es relativamente uniforme
5 sobre toda la superficie del soporte. La papilla de
óxido metálico refractario y metal del grupo del
platino se puede tratar, antes o después de la de-
posición sobre el soporte con, por ejemplo, sulfu-
ro de hidrógeno, a fin de fijar el metal del grupo
10 del platino en una forma relativamente insoluble
en agua, p. ej., en un sulfuro.

Como se ha mencionado, el compuesto del
metal del grupo del platino se puede añadir al óxi-
do refractario mientras que el óxido se encuentra
15 en su forma hidratada o, alternativamente, después
de una deshidratación sustancial del óxido refrac-
tario incluso hasta su forma activada o calcinada.
Así, el óxido refractario depositado sobre el sopor-
te de la invención puede ser un óxido refractario
20 catalíticamente activo o un óxido refractario sus-
ceptible de convertirse en una forma catalíticamen-
te activa por calcinación. En el primer caso, la
dispersión acuosa aplicada al soporte se prepara
dispersando el óxido metálico refractario activado
25 finamente dividido en un medio acuoso y añadiendo

405747

13 S



al mismo el compuesto del metal del grupo del platino. La dispersión acuosa resultante se aplica luego al soporte en forma de un recubrimiento delgado, y el soporte así recubierto se seca y se calcina.

5 En una segunda realización, la dispersión acuosa se prepara formando en primer lugar una papilla acuosa del óxido metálico refractario en su forma hidratada, añadiendo el compuesto del metal del grupo del platino a la papilla y secando y calcinando después la mezcla resultante para deshidratar sustancialmente el óxido a fin de proporcionar un óxido metálico refractario activo que contiene el metal del grupo del platino. La mezcla óxido metálico refractario activado-compuesto de metal del grupo del platino así formada se dispersa luego en una forma finamente dividida con agua para producir la dispersión acuosa que se aplica al soporte de la presente invención. Alternativamente, la papilla aplicada al soporte puede contener el compuesto del metal del grupo del platino y una o más de las formas hidratadas o formas de hidrato del óxido metálico refractario, y el soporte recubierto se puede calcinar después para activar el catalizador.

Es preferible y ventajoso que el metal del grupo del platino esté fijado o perfectamente dis-

405747

133



persado en el óxido metálico refractario activo como, por ejemplo, por un tratamiento con sulfuro de hidrógeno a fin de proveer el metal en el óxido refractario activo en forma del sulfuro insoluble. Esta fijación del metal del grupo del platino reduce su migración durante el secado y la calcinación. Aunque la fijación del metal se puede llevar a cabo después de aplicar al soporte refractario la dispersión acuosa del óxido metálico refractario y el metal del grupo del platino, se prefiere que la fijación tenga lugar antes de la aplicación de la dispersión acuosa. En muchos casos, la aplicación del compuesto del metal del grupo del platino y del óxido refractario activo al soporte sin que el metal del grupo del platino esté fijado al óxido da como resultado que algo del metal del grupo del platino penetre en los poros del soporte y quede cubierto por el óxido refractario, produciéndose así un catalizador menos activo para diversos procedimientos de oxidación tales como la oxidación de los gases de escape de los automóviles.

Puede emplearse cualquier método conocido en la técnica por el cual se pueda fijar el metal del grupo del platino al óxido metálico refractario activo, es decir, por el que se pueda evitar la mi

405747

13 S



gración de aquél, pero se prefiere el tratamiento con sulfuro de hidrógeno. El tratamiento con sulfuro de hidrógeno se puede llevar a cabo de cualquier manera apropiada, como por ejemplo, manteniendo la combinación metal del grupo del platino-óxido metálico refractario activo en una atmósfera de sulfuro de hidrógeno durante un tiempo suficiente para proveer el metal del grupo del platino sobre el óxido metálico activo en forma del sulfuro insoluble.

5

Usualmente será plenamente suficiente un período de tiempo de al menos aproximadamente 10 minutos de purga con sulfuro de hidrógeno a la temperatura ambiente. El tratamiento con sulfuro de hidrógeno se puede llevar a cabo antes de aplicar la combinación metal del grupo del platino-óxido metálico refractario activo al soporte refractario, pero dicho tratamiento puede llevarse también a cabo después de tal aplicación. Es también posible preparar un sol a partir de un compuesto soluble de platino y sulfuro de hidrógeno, y aplicar éste al óxido metálico hidratado o refractario.

10

15

20

El contenido de agua de la dispersión acuosa de metal del grupo del platino y óxido metálico refractario que se aplica al soporte debe controlarse de tal modo que el contenido de sólidos de

25

405747

13



la dispersión o suspensión esté comprendido dentro del margen de aproximadamente 10 ó 30 a 70%, preferiblemente de 15 ó 30 a 50% en peso. Este contenido de sólidos da una dispersión que tiene una consistencia conductiva para su aplicación y proporciona, cuando se aplica al soporte, una cantidad adecuada de óxido metálico refractario que contiene metal del grupo del platino. Se prefiere un contenido de sólidos de 15 a 50% en peso, ya que existen casos en que un contenido de sólidos del 50% proporciona dispersiones demasiado viscosas para una aplicación conveniente. Con objeto de preparar un catalizador que tenga 10% de alúmina activada sobre una estructura de zircón-mullita, por ejemplo, se puede utilizar aproximadamente 20 a 40% de sólidos en la suspensión.

La reducción del óxido metálico refractario activo combinado con el metal del grupo del platino a una forma finamente dividida y dispersable se puede llevar a cabo por cualquier medio conocido en la técnica. Un método preferido implica someter las partículas de óxido o mezcla calcinada a una operación de trituración o molienda con agua a fin de obtener una pasta acuosa tixotrópica que tenga la consistencia deseada, con un contenido de sólidos

405747

13 S



dos como se ha indicado arriba. La dispersión puede aplicarse al soporte y calcinarse por los métodos arriba descritos.

5 Con indiferencia de cómo se fabrique el catalizador, la cantidad de metal del grupo del platino proporcionada a la película de óxido metálico catalíticamente activo puede variar dependiendo del metal particular seleccionado, de la cantidad de película de óxido metálico activado presente sobre el
10 soporte, y del volumen de poros de la película y el soporte. En todos los casos, sin embargo, la cantidad de compuesto del metal del grupo del platino añadida será la suficiente para proporcionar una cantidad pequeña pero catalíticamente efectiva del metal
15 en el catalizador final para el propósito al que se destina el catalizador. Por ejemplo, en la oxidación de gases de escape de automóviles y otros procedimientos de oxidación análogos, la cantidad de compuesto del metal del grupo del platino utilizada para la impregnación puede ser tal que proporcione al menos aproximadamente 1,4 gramos, con frecuencia hasta aproximadamente 7 gramos, y preferiblemente de aproximadamente 1,8 a 4,8 gramos, del metal por litro de masa de soporte unitaria. Usualmente esta cantidad constituye aproximadamente de
20
25

405747



0,01 a 10 por ciento, preferiblemente de aproximadamente 0,2 a 1 por ciento de metal del grupo del platino (basado en el catalizador soportado total).

5 Platino y paladio son metales de platino particularmente preferidos. El paladio es especialmente satisfactorio para la depuración oxidante de los gases de escape de automóviles que empleen gasolinas sin plomo. El catalizador puede contener otros promotores catalíticos metálicos o no metálicos además del
10 metal del grupo del platino.

Soportes particularmente preferidos para el catalizador de la presente invención que tienen una aplicabilidad especial a la oxidación catalítica de, por ejemplo, gases de escape de automóviles,
15 son estructuras unitarias refractarias o cerámicas caracterizadas por una pluralidad de canales alveolares de paredes relativamente delgadas que atraviesan desde una superficie a la superficie opuesta y que proporcionan una gran cantidad de área superficial.
20 Los canales pueden ser uno o más de una diversidad de formas y tamaños de sección transversal, estando definido cada espacio por paredes cerámicas, y usualmente tales canales están separados unos de otros por una pared de material refractario o ce
25 rámico. Los canales pueden tener forma, por ejemplo,

405747

13



de triángulos, rectángulos, cuadrados, sinusoides, círculos u otras formas circulares, etc., de tal modo que las secciones transversales del soporte representen un patrón repetitivo que se pueda describir como una estructura corrugada de retículo o de panel. No se prefieren secciones transversales con vértices afilados que terminen en ángulos agudos, dado que aquéllas pueden retener sólidos tales como compuestos de plomo a partir de los gases, y llegar a obstruirse y/o inactivarse catalíticamente. Las paredes de los canales alveolares tienen generalmente el espesor mínimo necesario para proporcionar una masa unitaria mecánicamente resistente. Este espesor de pared estará comprendido frecuentemente dentro del margen de aproximadamente 50,8 a 635 micras. Con este espesor de pared, las estructuras contienen desde aproximadamente 1,2 a 7,2 aberturas o más por cm lineal, preferiblemente desde aproximadamente 1,6 ó 2 a 6 aberturas por cm lineal. Para la oxidación de gases de escape de automóviles, sin embargo, usualmente se evitan aberturas de 8 ó más por cm, ya que se ha encontrado que éstas son demasiado pequeñas para impedir el atascamiento de las mismas por las partículas de materias sólidas contenidas en los gases de escape. Expresado en aberturas



405747

turas por cm cuadrado, el número de orificios está comprendido entre aproximadamente 4,6 y 310, siendo preferido un número de 9,3 a 93. Así, el área de la sección transversal del soporte tiene general-
5 mente una porción principal constituida por los orificios o entradas de canales, constituyendo esta porción preferiblemente del 60 al 90% de la superficie íntegra. La altura y la anchura de las estructuras, especialmente para el tratamiento de los gases de
10 escape de automóviles, pueden en general ser cada una de al menos aproximadamente 2,5 cm y no exceder de aproximadamente 25 cm. Usualmente, la altura máxima puede ser de aproximadamente 7,5 cm. La longitud de la estructura puede variar con frecuencia
15 desde aproximadamente 15 a 85 cm.

Un soporte cerámico corrugado de este tipo comercialmente asequible tiene las propiedades siguientes:

Material:

20 Alfa-alúmina

Forma:

Cilíndrica.

8 corrugaciones/cm.

Espesor de pared -- 76,2 micras.

25 Conductividad térmica (perpendicular al eje del

405747 .13



canal), cal./cm²/cm./seg./grado C..... 0,0005

Resistencia a la compresión (paralela al
eje del canal), kg/cm² 351,5

Superficie aparente, cm²/cm³ 65,6

5 Densidad aparente:

Gramos/cm³ 0,54

Aberturas en la sección transversal

(porcentaje) 80

Las estructuras cerámicas corrugadas se
10 pueden preparar a partir de cualquiera de los mate-
riales refractarios químicamente inertes mencionados
con anterioridad, aunque se prefieren zircón-mullita
y alfa-alúmina. Cualquier método conveniente co-
nocido en la técnica se puede emplear en la prepa-
15 ración de las estructuras, como, por ejemplo, el mé-
todo descrito en la Patente Británica 882.484. La
deposición de la película de óxido metálico activo
y la impregnación de la película se llevan a cabo
como se ha descrito previamente.

20 La superficie externa de la masa unitaria
propriadamente dicha puede, por supuesto, conformarse
como se ha indicado previamente, para ajustarse
a la zona de reacción provista en el tubo de esca-
pe de los automóviles o en otro sistema en el que
25 haya de disponerse eventualmente como catalizador,

405747

13



y el catalizador se coloca en el sentido de la longitud por lo que se refiere a sus canales alveolares, de tal modo que los gases del escape fluyan a través de los canales múltiples durante su paso por la zona de reacción. Por ejemplo, el catalizador se puede disponer en un silenciador de automóvil. Alternativamente, el catalizador puede disponerse en el interior del tubo de escape del automóvil, precediendo usualmente al silenciador. Ventajosamente, se puede proporcionar oxígeno molecular procedente de una fuente exterior para contribuir a la oxidación de los gases de escape. Por ejemplo, se puede inyectar aire, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 3 a 50% de aire basado en el volumen de los gases de escape. Usualmente se emplean elevados porcentajes de aire en el funcionamiento del motor en ralentí, y pueden utilizarse cantidades menores durante las aceleraciones y en condiciones de crucero. Asimismo, si se desea, el aire se puede precalentar, por ejemplo por contacto de intercambio de calor con el motor o su sistema de escape.

La tubería de escape puede proveerse de una o más de las estructuras de catalizador unitarias. Cuando se emplea más de una de las estructuras de catalizador, las estructuras se hallan en

405747

13 S



una relación fija y predeterminada unas con respecto a otras y con respecto a la corriente de gas; por ejemplo, las estructuras pueden estar dispuestas en paralelo con respecto a la corriente de gas para asegurar un pequeño gradiente de presión, o en serie para un tratamiento más intensivo. En esta última disposición, se pueden emplear estructuras de catalizador que difieran en su tipo de actividad catalítica. En general, la cantidad de catalizador a emplear puede variar con el tamaño del motor del automóvil, medido en centímetros cúbicos de desplazamiento del pistón del motor. La cantidad de catalizador utilizada puede verse afectada por diversos factores de operación del motor tales como consumo de gasolina, carga impuesta al motor, etc., pero en general la cantidad de catalizador puede ser suficiente para proporcionar aproximadamente de 5,9 a 78,7 centímetros cuadrados de área superficial por cada centímetro cúbico de desplazamiento del pistón del motor; no obstante, para los automóviles de pasajeros del tamaño utilizado más ampliamente en los Estados Unidos de América, deberían proporcionarse de aproximadamente 7,9 a 31,5, preferiblemente de aproximadamente 11,8 a 19,7, centímetros cuadrados de área superficial de catalizador por ca-

405747

13 SET. 1977



da centímetro cúbico de desplazamiento del pistón del motor. El catalizador de esta invención presenta una clara ventaja sobre los sistemas de catalizador en nódulos, los cuales, de acuerdo con la Patente de los EE.UU. Núm. 3.024.593, requieren de aproximadamente 45,3 a 98,4 centímetros cuadrados de superficie de catalizador por cada centímetro cúbico de desplazamiento del motor, excediendo generalmente de $64,9 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, en los automóviles americanos de pasajeros.

Per contacto con la estructura del catalizador, los productos de la combustión incompleta tales como hidrocarburos nocivos y monóxido de carbono se retiran o eliminan de este modo de los gases de escape, y se pueden separar los óxidos de nitrógeno, asimismo nocivos. Al parecer, los hidrocarburos se eliminan por oxidarse catalíticamente a dióxido de carbono inocuo y agua, y el monóxido de carbono se elimina por oxidarse catalíticamente a dióxido de carbono inocuo. El grado de eliminación de los óxidos de nitrógeno depende en parte de la proporción combustible-oxígeno que llegue al catalizador. Las temperaturas de reacción se mantienen usualmente entre aproximadamente 150 y 800°C mediante el empleo de un aislamiento adecuado para la

405747

13



zona de reacción y el catalizador. Los gases de escape así tratados, exentos o sustancialmente exentos de constituyentes nocivos, se descargan entonces a la atmósfera en condiciones de seguridad.

5 En general, la velocidad espacial deseada para cualquier procedimiento catalítico continuo varía con la naturaleza del procedimiento y constituye una ventaja económica importante operar a la mayor velocidad espacial posible que produzca el resultado deseado. Así pues, cuando es posible aumentar la velocidad espacial con el mantenimiento de una operación satisfactoria, puede reducirse la cantidad requerida de catalizador para el procedimiento.

15 El catalizador cerámico unitario de la presente invención es superior a los catalizadores en partículas de la técnica anterior para reacciones de alta velocidad espacial por el hecho de que, en todas o casi todas las aplicaciones particulares, se puede utilizar una mayor velocidad espacial. Con este catalizador se pueden alcanzar velocidades espaciales para reacciones rápidas en fase gaseosa tan altas como 1.500.000 VHSV (volumen de gas por volumen de catalizador y por hora). Para la depuración de los gases de escape de los automóviles y otras

405747

13



72

5 aplicaciones, las velocidades espaciales con catali-
zadores cerámicos unitarios pueden estar comprendi-
das entre aproximadamente 3.000 hr^{-1} , p.ej., en ra-
lentí, y aproximadamente 250.000 hr^{-1} , p.ej., en con-
diciones de aceleración o de crucero. Las velocida-
des espaciales preferidas para tales condiciones
de aceleración o de crucero están comprendidas den-
tro del margen de 30.000 hr^{-1} a 120.000 hr^{-1} .

10 Cuando se emplean catalizadores divididos
en partículas para reacciones de alta velocidad es-
pacial, por ejemplo, depuración de gases de escape
de automóviles, es preciso utilizar partículas de
gran tamaño o lechos muy delgados de partículas más
pequeñas de catalizador para evitar una contrapre-
15 sión excesiva. El funcionamiento del motor del auto-
móvil se ve afectado desfavorablemente si la contra-
presión es alta. El problema de mantener los nódulos
en su lugar con medios tales como tamices aumenta
a medida que se utilizan nódulos más pequeños, y
20 pueden llegar a ser necesarios tamices finos para
mantener los nódulos junto con tamices de refuerzo
más toscos para conferirles resistencia. Tales pe-
queñas partículas pueden moverse y desgastarse por
abrasión en los lechos con corrientes gaseosas de
25 alta velocidad.

405747



Para aquellas reacciones en las que la ve
locidad de reacción es muy alta, la actividad de
un catalizador de una composición dada es aproxima-
damente proporcional al área superficial del cata-
5 lizador. Para dar algunos ejemplos, el área superfi-
cial para un bloque cerámico unitario con 2,8 a 3,2
corrugaciones por cm, es aproximadamente de 1,98
 m^2/l , para nódulos de alúmina cilíndricos de 3,17
mm por 3,17 mm aproximadamente 1,11 m^2/l , y para
10 esferas de alúmina de 6,35 mm, aproximadamente 0,48
 m^2/l . Tales bloques cerámicos producen una contra-
presión considerablemente menor que los nódulos de
3,17 mm, y no más contrapresión que las esferas de
6,35 mm. Esto significa que, en condiciones iguales
15 de contrapresión, el catalizador cerámico unitario
tiene una actividad al menos cuatro veces mayor que
la de las esferas de 6,35 mm para la depuración de
los gases de escape de los automóviles.

Los ejemplos que siguen se incluyen para
20 ilustrar adicionalmente la presente invención.

EJEMPLO I

Una alúmina hidratada que contenía, según
análisis, 2% de alúmina hidratada amorfa, 18% de
25 boehmita, 44% de bayerita, 28% de nordstrandita y

405747

13



8% de gibbsita se secó en tambor y se calcinó a 340°C durante 6 horas para dar una composición de 86% de gamma-alúmina, 14% de boehmita y ausencia absoluta de trihidratos. Se añadieron 907,2 gramos de tal alúmina secada en tambor a un molino de nódulos que contenía 910 ml de agua desionizada y 20 ml de HCl concentrado. Se molió la mezcla durante aproximadamente 18 horas a aproximadamente 80 a 112 revoluciones por minuto. Se recuperaron del molino 1794 gramos de pasta acuosa tixotrópica y se añadieron a la misma 350 ml de agua desionizada. El análisis de la pasta acuosa arrojó un 34,4% de sólidos a 1100°C. El análisis por difracción de rayos X sobre la pasta acuosa secada a 110°C indicó que la composición era aproximadamente 75% de gamma-alúmina, 25% de boehmita y nada de trihidratos.

Se encontró que un bloque de tipo corrugado de alfa-alúmina como se ha definido arriba, y de aproximadamente 15 centímetros por 10 centímetros por 7,5 centímetros de longitud de conducto, y que tenía 2,8 corrugaciones por cm lineal en todo el frente del lado de 15 cm de longitud, pesaba 890 gramos. El bloque estaba constituido por alfa-alúmina esencialmente cristalina, que tenía típicamente

405747

13



una superficie específica (total) de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, una porosidad de $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$, y una distribución de macroporos tal que el 5% del volumen de poros correspondía a poros de más de 20.000 Å y menos del 2% del volumen de poros correspondía a poros de menos de 2.000 Å. El bloque se sumergió en agua desionizada durante una hora, tiempo suficiente para llenar los poros, se escurrió y se sopló después utilizando una pistola de aire de alta presión durante medio a un minuto. Se pesó después el bloque soplado para determinar el "volumen de poros de agua", encontrándose que pesaba 1072 gramos. El bloque corrugado se sumergió luego durante aproximadamente un minuto en la pasta acuosa de alúmina previamente preparada, con agitación del bloque y de la pasta acuosa de alúmina a fin de que la pasta acuosa tendiese a revestir la totalidad de la superficie del bloque y sus corrugaciones pasantes. Después de sacudir y soplar suavemente para eliminar el exceso de pasta acuosa y asegurar que los conductos estuviesen libres, se pesó el bloque, encontrándose un peso de 1173 gramos, habiendo por consiguiente una ganancia de peso de aproximadamente 101 gramos con relación al peso del bloque empapado en agua.

El bloque corrugado revestido con pasta

405747



acuosa de alúmina se secó después en una estufa con tiro de aire forzado a 110°C durante 64 horas, depositándose el bloque en la estufa de tal manera que las corrientes de aire tendieran a pasar a través de los conductos. Se pesó luego el bloque mientras estaba todavía moderadamente caliente y se encontró que se habían incorporado al bloque aproximadamente 50 gramos de alúmina. Se introdujo luego el bloque en un horno y se calentó lentamente durante aproximadamente dos horas hasta alcanzar 500°C. Se mantuvo a 500°C durante aproximadamente 1 hora y se enfrió luego haciendo circular aire lenta y uniformemente a través de los conductos. La etapa inicial del enfriamiento se hizo con circulación de aire mientras que el bloque estaba todavía en la estufa de tiro forzado. Una vez que se hubo enfriado a la temperatura ambiente, se pesó el bloque y se encontró que contenía aproximadamente 50 gramos de alúmina activada procedente de la pasta acuosa.

El bloque así preparado se sumergió después en una solución acuosa de H_2PtCl_6 que contenía 14,5 gramos de ácido cloroplatínico con 40% de Pt y 1625 gramos de agua desionizada. El bloque permaneció sumergido en la solución de H_2PtCl_6 durante aproximadamente 40 minutos, agitándose periódicamente

405747

13



te la solución para favorecer la distribución uniforme del Pt por todo el bloque. Se sacó el bloque de la solución y se sopló con aire para eliminar el exceso de solución, haciéndose volver por soplado tal exceso de solución a la solución residual que quedaba en el depósito de inmersión. Se pesó la solución residual y se analizó con relación al contenido en Pt. El análisis indicó que podían recuperarse de la solución residual 3,19 gramos de Pt, o sea, que 3,19 gramos del total de 5,8 gramos de Pt contenidos en la solución original no se habían depositado sobre el bloque. Admitiendo que el platino que no se encontraba en la solución residual se hallaba depositado sobre el bloque, se habían depositado sobre dicho bloque aproximadamente 2,6 gramos de platino.

El conjunto bloque más pasta acuosa de alúmina más platino se introdujo en una bolsa de plástico que se purgó luego con H_2S . Después de mantener tal bloque en una atmósfera de H_2S durante aproximadamente 15 minutos, se sacó de la bolsa y se lavó a fondo con agua. Se dejó dicho bloque en el depósito con corriente de agua durante aproximadamente 16 horas, y se secó luego durante 2,5 horas a $110^{\circ}C$ en una estufa con tiro de aire forzado, es

405747

13 SEP



tando colocado el bloque de tal modo que las corrientes de aire tendiesen a pasar a través de los conductos. El bloque secado se introdujo después en un horno frío para su calcinación. Se aumentó lentamente la temperatura del horno hasta alcanzar 500°C en aproximadamente 1 hora, y se mantuvo a 500°C durante 2 horas. Se enfrió luego lentamente el bloque de catalizador empleando una circulación de aire frío a través de los conductos del bloque; inicialmente mientras el bloque se hallaba en el horno, y después de sacarlo del horno.

EJEMPLO II

Se depositó alúmina activada como en el Ejemplo I sobre un bloque poroso de zircón-mullita, de aproximadamente 15 centímetros por 10 centímetros y que tenía conductos de 7,5 centímetros de longitud dispuestos en 2,8 corrugaciones por cm lineal. El bloque estaba constituido por zircón-mullita esencialmente cristalina y tenía las características típicas siguientes: una superficie específica de 0,45 - 0,65 m²/g, una porosidad de 0,25-0,30 cm³/g, y una distribución de macroporos tal que del 79 al 87% del volumen total de poros correspondía a poros mayores de 20.000 Å, y menos del 2% del vo-

405747

13 S



lumen de poros correspondía a poros menores de
2.000 A. Un soporte típico de zircón-mullita exhi-
be un volumen de poros de agua de aproximadamente
42% determinado por un ensayo ASTM modificado (C20-46
5 [19617]). Así, una o más muestras se calentaron a
110°C durante al menos 2 horas para su secado, pe-
sándose después la muestra. Se suspendió la muestra
en agua hirviendo durante 2 horas, y después se de-
jó enfriar la muestra en el agua hasta alcanzar la
10 temperatura ambiente, pesándose suspendida de este
modo. Después de secar la muestra con una tela hú-
meda de algodón para eliminar el agua libre pero
no la absorbida en los poros, se halló el peso de
la muestra. Se calculó así la cantidad de agua ab-
15 sorbida.

Se depositó la alúmina sobre el bloque
en dos etapas, utilizando esencialmente el mismo
procedimiento empleado en el Ejemplo I arriba indi-
cado para el bloque corrugado de alfa-alúmina. En
20 la primera aplicación se depositaron aproximadamen-
te 37 gramos de alúmina activada, y en la segunda
aplicación aproximadamente 75 gramos. Se añadió
después el platino al bloque de zircón-mullita re-
vestido de alúmina, como sigue:

25 Se empapó el bloque en agua desionizada

405747

1133



y retuvo 225 g de tal agua. El bloque mojado se sumergió en 1600 ml de una solución acuosa de ácido cloroplatínico (que contenía 15,5 g de Pt) durante 5 minutos. Se escurrió luego, se sopló con aire, se pesó, y se introdujo en una bolsa de plástico para el tratamiento con H₂S. Se trató luego el bloque con H₂S durante 1,5 horas, y se secó a 110°C. Siguiendo un procedimiento descrito arriba, después de calentar lentamente el bloque a 500°C se calcinó durante una hora a 500°C, y se dejó enfriar lentamente. El análisis indicó que se habían depositado aproximadamente 6 g de platino sobre el bloque de zircón-mullita.

EJEMPLO III

Sobre un cilindro estructural de alfa-alúmina fabricado a partir de la alfa-alúmina del Ejemplo I pero de aproximadamente 2,5 centímetros de diámetro y 5 centímetros de longitud, con conductos paralelos en el sentido de los 5 centímetros de longitud, se depositó una película de 0,9 g de alúmina activada. El cilindro, con su película de alúmina activada, se sumergió en 60 ml de una solución de cloruro de paladio que contenía aproximadamente 0,932 g de Pd, durante 2 minutos. Aproximadamente 5,9 g

405747



de solución quedaren en el cilindro, calculándose que éste contenía aproximadamente 0,084 g de Pd. El cilindro que contenía paladio se trató luego con H₂S durante aproximadamente 15 minutos y se lavó a fondo en corriente de agua. Se secó después el cilindro en una estufa con tiro forzado de aire a 110°C durante 1 hora, se calentó a 600°C y se calcinó durante 6,5 horas a 600°C. Posteriormente, se sometió el cilindro a diversos tratamientos térmicos para inducir el envejecimiento acelerado del catalizador. Así, se calentó el cilindro a 600°C en aire durante 3 horas. En una fecha posterior, se calentó en atmósfera de aire a 800°C durante 20 horas, y en fecha todavía posterior se calentó en atmósfera de H₂ a 800°C durante 20 horas. Los catalizadores ensayados después de los diversos tratamientos de envejecimiento acelerado eran todavía activos para la oxidación de CO e hidrocarburos.

EJEMPLO IV

Se construyó un montaje para la depuración catalítica de gases de escape de automóviles como se describe en la solicitud de patente Núm. de Serie 256.856, presentada en fecha 7 de Febrero de 1963 a nombre de C.D. Keith y T. Schreuders, uti-

405747

13 SEP



lizando bloques de catalizador preparados de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I excepto que la pasta acuosa de alúmina se añadió en dos aplicaciones, sometiéndose después de cada una a secado y calcinación. El bloque de catalizador incluido en el montaje medía aproximadamente 15 cm x 15 cm x 7,5 cm de longitud de conducto, pesando 1292 g y teniendo aproximadamente 74 g de alúmina activada y 3,7 g de Pt depositadas sobre el mismo.

Se insertó luego el montaje catalítico en un dispositivo dividido en secciones de un tubo de escape de automóvil como se describe en la solicitud de patente antes mencionada. Como parte del dispositivo dividido en secciones se instaló una sección de silenciador. El montaje catalítico era desmontable y podía volver a colocarse en el dispositivo dividido en secciones. El lado de aguas abajo del bloque estaba soportado por un tamiz de acero inoxidable para evitar las pérdidas de catalizador en caso de rotura.

El dispositivo de catalizador dividido en secciones que contenía el montaje de catalizador y un montaje de silenciador se instaló en un automóvil Cervair de 6 cilindros, modelo de 1962. El desplazamiento del motor era de 2376 cm³. Los dos ce-

405747

13



lectores de escape se conectaron a una tubería común, a la que se adaptó el dispositivo. El dispositivo se localizó aproximadamente a 15 cm de uno de los colectores de escape y aproximadamente a 122 cm del otro colector de escape como resultado del desvío transversal a la tubería común.

Se introdujo aire adicional en el sistema de escape por medio de un compresor de aire. Se instaló un compresor Gast modelo 0440 en el compartimiento del motor y se accionó por un motor GE de 1/6 de caballo, de 13 voltios (17 amp.). El compresor se ajustó para suministrar 90,6 litros por minuto en ralentí, y el margen de suministro varió debido a la contrapresión, desde 79,3 a 90,6 litros por minuto.

Se evaluó el depurador catalítico utilizando un procedimiento de ensayo que simulaba condiciones de marcha. La evaluación se basó en el porcentaje de CO y de hidrocarburos eliminado de los gases de escape. Se determinó el contenido de CO, CO₂ e hidrocarburos de los gases de escape brutos, a diversas condiciones de operación. Se efectuó un análisis similar de la corriente de gases de escape del automóvil aguas abajo del bloque de catalizador. Se utilizó un colector para separar por condensación

405747 13 S



el H₂O. de los gases de escape antes de la entrada de dichos gases en los analizadores infrarrojos.

Se emplearon cuatro analizadores infrarrojos (Beckman, No Dispersivos, Modelo 15A). El
5 analizador de CO medía hasta 10% de CO, y el analizador de CO₂ hasta 20% de CO₂, utilizándose dos analizadores para hidrocarburos (H/C). (Los detectores de hidrocarburos se calibraron utilizando n-hexano como patrón). El analizador de margen alto
10 para hidrocarburos medía hasta 1%, y el instrumento de margen bajo hasta 0,1% de H/C (1000 partes por millón) para los gases de escape del dispositivo catalítico y hasta 0,2% de H/C (2000 partes por millón) para el gas bruto. Los analizadores se calibraron con mezclas gaseosas conocidas.
15

El procedimiento de ensayo era esencialmente el mismo que ha sido prescrito por el Motor Vehicle Pollution Control Board (MVPCB) ("Departamento de Control de la Contaminación Producida por los Vehículos a Motor") del Estado de California
20 para el ensayo de las emisiones del escape de los vehículos a motor. El ensayo consistía en un ciclo de calentamiento "de siete modos" y un ciclo caliente "de once modos". Cada ciclo se componía de cierto número de secuencias (o modos) de ralentí, accele-
25

405747



ración y deceleración en condiciones controladas.

Se utilizó un dinamómetro de chasis para producir las condiciones de operación. La operación para cada ciclo fue como sigue:

CICLO DE CALENTAMIENTO DE SIETE MODOS

Núm. de Se- cuencia	Modo	Acelera- ción Km per hora /seg.	Tiempo en el modo, segun- dos	Tiempo acu- mulado, se- gundos	Factor de pondera- ción
1	Ralentí	--	(1)20	20	0,042
2	0-40,2	3,5	11,5)	14 31,5	0,244
3	40,2-48,3	3,5	2,5)	34	(2)
4	48,3	--	15	49	0,118
5	48,3-24,1	-2,2	11	60	0,062
6	24,1	--	15	75	0,050
7	24,1-48,3	1,9	12,5)	29 87,5	0,455
8	48,3-80,4	1,9	16,5)	104	(2)
9	80,4-32,2	-1,9	25	129	0,029
10	32,2-0	-4,0	8	137	(2)

(1) El tiempo del primer período de marcha fue 40 segundos en ralentí a 1100 revoluciones por minuto.

(2) No se tomaren los datos.

405747

13 S



CICLO CALIENTE DE ONCE MODOS

Núm. de Se- cuencia	Modo	Acelera- ción Km por hora /seg.	Tiempo en el modo, segundos	Tiempo acu- mulado, segundos	Factor de ponderación
1	Ralentí	--	20	20	0,042
2	0-40,2	3,5	11,5)	14	0,185
3	40,2-48,3	3,5	2,5)	34	(1)
4	48,3	--	20	54	0,061
5	48,3-24,1	-2,2	11	65	0,033
6	24,1	--	20	85	(1)
7	24,1-48,3	1,9	12,5)	21	0,455
8	48,3-64,4	1,9	8,5)	106	(1)
9	64,4	--	20	126	0,042
10	64,4-80,4	1,9	8	134	(1)
11	80,4	--	20	154	0,015
12	80,4-32,2	-1,9	25	179	0,029
13	32,2	--	20	199	0,050
14	32,2-48,3	1,9	8	207	(1)
15	48,3	--	20	227	(1)
16	48,3-0	-4,0	12	239	0,029
17	Ralentí	--	20	259	(1)
18	0-96,5	4,8	20	279	0,059
19	Desaceleración a cero, final del ensayo				

(1) No se tomaron los datos.

405747



13 50 1972

El dinamómetro se ajustó para producir en el Corvair condiciones simuladas de marcha en carretera a 80,4 km por hora. La alimentación de combustible hidrocarburado fue gasolina "premium" comercial que contenía tetraalcohol-plomo.

Después de normalizar los analizadores, se determinó la composición de los gases de escape sin tratar (sin adición alguna de aire) para seis ciclos de calentamiento y un ciclo caliente. Se determinó después la composición de los gases de escape aguas abajo del bloque de catalizador para las mismas secuencias. Los instrumentos volvieron a comprobarse después de cada ensayo. A partir de los resultados de ensayo correspondientes a los cuatro primeros ciclos de calentamiento y al ciclo caliente, se determinaron las concentraciones de CO, CO₂ e hidrocarburos. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla I.

En la Tabla I se dan para las secuencias indicadas las concentraciones de CO e hidrocarburos en la corriente de gas de escape sin tratar, así como las concentraciones en el gas de escape aguas abajo de los bloques de catalizador. Los valores dados para los ciclos de calentamiento son valores promedio de cuatro períodos de marcha de ensayo. Se

405747

13



aplicaron factores de corrección en los cálculos de concentraciones para compensar la dilución resultante de la adición de aire necesaria para quemar los gases de escape combustibles. El factor de corrección para cada modo de ralentí y cada modo de aceleración es:

$$\frac{15}{\text{concentraciones encontradas de CO + CO}_2, \text{ en porcentaje}}$$

Para calcular el valor de corrección en cada secuencia (o modo), se multiplica la concentración encontrada por el factor de corrección. En la desaceleración, es necesario compensar el mayor porcentaje de hidrocarburos que no se queman, El factor de desaceleración que se multiplica por los valores encontrados es:

$$\frac{15}{\text{porcentaje de CO + porcentaje de CO}_2 + 6 \times \text{porcentaje de H/C}}$$



75

405747

TABLA I.- ENSAYO DE GASES DE ESCAPE DE UN AUTOMOVIL
CORVAIR - DATOS DEL ENSAYO SCOTT - MVPCB

Kms. por hora	Porcentaje de CO				H/C, partes por millón				Porcentaje de eliminación Catalizador 19.312 kms.
	Agua arriba	Agua abajo, catalizador virgen	Agua abajo, 19.312 kms.	Agua arriba	Agua abajo, catalizador virgen	Agua abajo, 19.312 kms.	Agua arriba	Agua abajo, catalizador virgen	
Ralentí	5,34	2,11	1,92	64	983	308	656	69	33
0-40,2	2,57	1,36	1,62	37	750	199	495	73	34
48,3	2,74	1,25	1,54	44	470	165	347	65	34
48,3-24,1	6,27	1,42	2,36	62	881	818	790	7	10
24,1	4,03	0,51	1,13	72	502	126	357	75	29
24,1-48,3	3,35	0,43	2,22	34	473	110	360	77	24
80,1-32,2	5,08	0,46	0,71	86	3207	875	1967	73	39
Ralentí	4,97	0,29	0,46	91	506	22	116	96	77
0-40,2	2,96	0,44	0,88	70	468	55	215	88	54
48,3	2,16	0,22	0,44	80	323	11	121	97	63
48,3-24,1	4,91	0,23	0,36	93	324	12	125	96	61
24,1-48,3	1,94	0,43	0,74	62	367	38	148	90	60
64,4	2,13	0,21	0,43	80	261	16	167	94	36
80,4	1,30	0,30	0,42	68	210	20	135	90	36
80,4-32,2	5,32	0,23	0,35	93	680	23	271	97	60
32,2	3,96	0,24	0,36	91	377	12	96	97	75
48,3-0	4,26	0,24	0,37	91	346	12	104	97	70
0-96,5	4,78	0,29	3,08	36	294	124	199	58	32

TABLA I.- ENSAYO DE GASES DE ESCAPE DE UN AUTOMOVIL
CORVAIR - DATOS DEL ENSAYO SCOTT - MVPGB

Porcentaje de CO							
Kms. por hora	Aguas arriba	Aguas abajo, catalizador virgen	Aguas abajo, 19.312 kms.	Porcentaje de eliminación.		Aguas arriba	Aguas abajo, catalizador virgen
				Catalizador virgen	19.312 kms.		
Ralentí	5,34	2,11	1,92	60	64	983	308
0-40,2	2,57	1,36	1,62	47	37	750	199
48,3	2,74	1,25	1,54	54	44	470	169
48,3-24,1	6,27	1,42	2,36	77	62	881	810
24,1	4,03	0,51	1,13	87	72	502	120
24,1-48,3	3,35	0,43	2,22	87	34	473	110
80,4-32,2	5,08	0,46	0,71	91	86	3207	875
Ralentí	4,97	0,29	0,46	94	91	506	22
0-40,2	2,96	0,44	0,88	85	70	468	55
48,3	2,16	0,22	0,44	90	80	323	11
48,3-24,1	4,91	0,23	0,36	95	93	324	12
24,1-48,3	1,94	0,43	0,74	78	62	367	38
64,4	2,13	0,21	0,43	90	80	261	16
80,4	1,30	0,30	0,42	77	68	210	20
80,4-32,2	5,32	0,23	0,35	96	93	680	23
32,2	3,96	0,24	0,36	94	91	377	12
48,3-0	4,26	0,24	0,37	94	91	346	12
0-96,5	4,78	0,29	3,08	31	36	294	12



405747

OMOVIL
MVPGB

H/C, partes por millón

de elimi- 19.312 kms.	Aguas arriba	Aguas aba- jo, catali- zador vir- gen	Aguas aba- jo, 19.312 kms.	Porcentaje de eliminación Catalizador virgen	19.312 kms.
64	983	308	656	69	33
37	750	199	495	73	34
44	470	165	347	65	34
62	881	818	790	7	10
72	502	126	357	75	29
34	473	110	360	77	24
86	3207	875	1967	73	39
91	506	22	116	96	77
70	468	55	215	88	54
80	323	11	121	97	63
93	324	12	125	96	61
62	367	38	148	90	60
80	261	16	167	94	36
68	210	20	135	90	36
93	680	23	271	97	60
91	377	12	96	97	75
91	346	12	104	97	70
91	294	124	199	58	32
36					

405747

13



Del examen de los datos se puede deducir que, aún después de 19.312 kms., se encontró que el catalizador eliminaba todavía satisfactoriamente el CO y los hidrocarburos de los gases de escape del
5 automóvil.

Se ha informado que el ensayo MVPCB de California está pensado para determinar las concentraciones de hidrocarburos y CO en los gases de escape durante un recorrido corto de 20 minutos en un área metropolitana -- partiendo de un arranque en frío.
10 Ha sido ideada una fórmula por dicho Organismo (Board) con diversos factores de ponderación para cada modo dentro de un ciclo y para el ciclo de calentamiento y el ciclo caliente promedios. Sobre la
15 base de esta fórmula, se determinaron los valores siguientes:

Gases de escape sin tratar: Porcentaje de eliminación

Hidrocarburos como n-hexano,
partes por millón = 512

20 Monóxido de carbono, porcentaje = 3,07

Gases de escape del dispositivo catalítico,
catalizador fresco:

25 Hidrocarburos como n-hexano, partes por millón = 117 77

405747



	Monóxido de carbono, porcentaje = 0,71 ...	77
	Gases de escape del dispositivo catalítico, después de 19.312 kms.:	
	Hidrocarburos como n-hexano, partes por mi- llón = 303	41
5	Monóxido de carbono, porcentaje = 1,31 ...	57

EJEMPLO V

10 Sobre un cilindro de alúmina semejante al
descrito en el Ejemplo III, se depositó una pelí-
cula de 1,0 g de alúmina activada. El cilindro se
mojó después con 4,3 ml de una solución acuosa que
contenía 1,582 g de Na_2PdCl_4 (aproximadamente 0,575
g de Pd). Se introdujo el cilindro en 100 ml de so-
lución caliente al 1% de Na_2CO_3 a la que se acababa
15 de añadir 1 ml de H_2O_2 al 1%. El cilindro se dejó
permanecer en tal solución durante aproximadamente
10 minutos. Se introdujo después el cilindro en una
solución caliente de HCOONa al 4% durante 15 minutos
20 y se lavó luego repetidas veces, secándose por últi-
mo a 110°C .

EJEMPLO VI

25 Sobre un cilindro de alúmina similar al
descrito en el Ejemplo III se depositaron 2,6 g de

405747



alúmina activada. Se añadieron luego a este cilindro 5 ml de una solución que contenía 0,309 g de Pd(NO₃)₂ (aproximadamente 0,126 g de Pd), 1 ml de HNO₃ conc. y H₂O. Se utilizó un cuentagotas de los empleados en Medicina para distribuir la solución de Pd por todo el cilindro. Después de añadir la solución de Pd, se calentó el cilindro a aproximadamente 200°C en una estufa con tiro de aire forzado durante 15 minutos y se mantuvo luego a 500°C durante media hora. Se depositaron sobre el cilindro aproximadamente 0,13 g de Pd.

EJEMPLO VII

Sobre un cilindro de alúmina similar al descrito en el Ejemplo III se depositaron aproximadamente 2,6 g de alúmina activada. Se humedeció el cilindro con 5,5 ml de solución de NaHCO₃ (que contenía 0,219 g de NaHCO₃), utilizando un cuentagotas de los empleados en Medicina, y se secó luego a 110°C en una estufa con tiro de aire forzado durante aproximadamente 1 hora y 3/4. Se sumergió el cilindro en 50 ml de una solución acuosa caliente que contenía 1,582 g de Na₂PdCl₄ (aproximadamente 0,575 g de Pd). La solución se hizo fluir hacia adelante y hacia atrás a través del cilindro repetida-

405747



mente durante aproximadamente 10 minutos. Se introdujo luego el cilindro en 100 ml de una solución caliente de HCOONa al 4% durante aproximadamente 1 hora. Después de esto, se lavó el cilindro repetidas
5 veces --calentando el cilindro en H₂O, escurriéndolo y enjuagándolo luego con H₂O fría-- y por último se secó a 110°C durante toda una noche. Se depositaron sobre el cilindro aproximadamente 0,25 g de Pd.

EJEMPLO VIII

10 Se utilizaron diversos métodos para depositar Pt catalítico sobre estructuras de óxido refractario esencialmente rígidas que tenían conductos paralelos. Las sales se redujeron térmicamente, o bien
15 utilizando H₂ ó un compuesto orgánico descomponible tal como azúcar común. En este ejemplo se dan varias técnicas adicionales para la deposición de Pt sobre una estructura rígida de esta invención. Las ilustraciones se dan con cilindros de alfa-alúmina
20 de aproximadamente 2,5 cm de diámetro y 5 cm de longitud sobre los cuales se habían depositado con anterioridad aproximadamente 0,9 g de alúmina activa-
da.

(A) Preparación en la que se utilizó H₂PtCl₆ y un
25 compuesto orgánico descomponible.

405747

13



A 60 ml de solución acuosa de H_2PtCl_6 (que contenía 1,4% de Pt) se añadieron 2,1 g de azúcar de caña. Se sumergió en tal solución un cilindro sobre el que se había depositado alúmina activada, determinándose que había absorbido 5,9 g de solución. Se secó el cilindro durante aproximadamente 15 minutos con una corriente templada de aire que se hizo pasar a través de los conductos. Se calcinó luego el cilindro a $500^\circ C$ durante 1 hora, después de lo cual se lavó a fondo con H_2O desionizada, y se secó por último a $110^\circ C$.

(B) Preparación en la que se utilizó

K_2PtCl_4 .

Un cilindro sobre el que se había depositado alúmina activada se sumergió en 52 ml de solución acuosa que contenía 1,86 g de K_2PtCl_4 y 0,794 g de $NaHCO_3$. Fueron absorbidos por el cilindro aproximadamente 5,5 ml de solución, calentándose después el cilindro durante aproximadamente 30 minutos en una olla de presión de vapor de agua a $1,05 \text{ kg/cm}^2$ y aproximadamente $121^\circ C$. Después de lavarlo a fondo, se secó el catalizador y se calcinó finalmente a $500^\circ C$ durante 1 hora.

(C) Preparación en la que se utilizó H_2PtCl_6 y calcinación reductora con H_2 .

405747

13 SE



5 Un cilindro sobre el que se había depositado alúmina activada se sumergió en 60 ml de H_2PtCl_6 acuoso (que contenía 1,4% de Pt) durante unos cuantos minutos y se trató luego con H_2S durante 15 minutos. Después de ser lavado y secado, se calentó el cilindro en una atmósfera de H_2 durante aproximadamente 1 hora hasta alcanzar $500^\circ C$, y se mantuvo después a $500^\circ C$ durante una hora.

10 EJEMPLO IX

Preparación de un cilindro de catalizador con catalizador de Pd

15 Una alúmina hidratada que contenía, según análisis, 0% de alúmina amorfa hidratada, 25% de boehmita y 78% de trihidratos se secó en tambor y se calcinó a $350^\circ C$ para dar una composición que contenía 90% de gamma-alúmina, 10% de boehmita y nada absolutamente de trihidratos.

20 A 200 ml de H_2O desionizada introducida en un Mezclador Waring, se añadieron lentamente 140 g de alúmina secada en tambor, moviéndose el mezclador a baja velocidad. Se mezcló luego la mixtura a velocidad alta durante 15 minutos. Se prepararon de esta manera un total de 4 cargas de pasta
25 acuosa, y se combinaron después para dar 975 ml de

405747



pasta acuosa de alúmina.

Se sumergió en dicha pasta acuosa un cilindro de alfa-alúmina, de 2,5 cm de diámetro x 5 cm de longitud que tenía 3 corrugaciones por centímetro, y se sacudió para eliminar el exceso de pasta acuosa. Se secó el cilindro a 110°C en una estufa con tiro forzado de aire durante aproximadamente 18 horas y se calentó luego durante 2 horas para alcanzar 475°C, manteniéndose a 475°C durante 1 hora. Sobre el cilindro más soporte resultante se habían depositado aproximadamente 2,6 g de alúmina.

El cilindro así preparado se humedeció con 5,5 ml de Na_2PdCl_4 acuoso (que contenía 0,126 g de Pd), utilizando un cuentagotas de los empleados en Medicina. Después de permanecer $\frac{1}{2}$ hora en reposo a la temperatura ambiente en una cápsula tapada, el cilindro humedecido se introdujo en una estufa provista de tiro de aire forzado que se mantuvo a 60°C durante 15 minutos. El cilindro caliente se introdujo en una solución de 100 ml de HCOONa (que contenía 4 g de HCOONa) durante aproximadamente 1 hora. No se dejó que la solución reductora se enfriase a la temperatura ambiente. Se calentó el cilindro en H_2O desionizada, se escurrió y se enjuagó. Se repitió este procedimiento varias veces para asegurar un lavado perfecto del cilindro

1.9.72

405747



de catalizador. Después que se hubo completado tal lavado, se secó el cilindro a 110°C en una estufa con tiro forzado de aire durante aproximadamente 18 horas. Se depositaron sobre el cilindro aproximadamente 0,12 g de Pd.

EJEMPLO X

Se evaluó el catalizador del Ejemplo IX en lo referente a la eficiencia de combustión como sigue:

Se dejó fluir a través del cilindro de catalizador (siendo la dirección del flujo de gas paralela a los conductos), a diversas temperaturas, un gas de escape de motor Diesel simulado, que contenía 0,05% de C_2H_4 , 0,05% de C_3H_8 , 0,10% de CO, 3,0% de O_2 , 12,0% de CO_2 , 12,4% de vapor de H_2O , y el resto de N_2 . Se soportó el cilindro de Pd por medio de un tubo de material cerámico y un tamiz de acero inoxidable empaquetado con lana de cuarzo. La presión en el reactor fue esencialmente la atmosférica (0-0,14 kg/cm² manom.). La velocidad espacial fue de 40.200 cm³/hr/cm³. Se anotaron las temperaturas aguas arriba del catalizador y en el lecho del catalizador. Se analizaron muestras de gas recogidas a diversas temperaturas después de la

405747

13



eliminación del vapor de H_2O y del CO_2 , en lo referente a su contenido de CO , C_2H_4 y C_3H_8 , utilizando un espectrofotómetro infrarrojo. Se calculó la cantidad de tales gases retirada de la corriente

5 a las temperaturas anotadas. Un resumen de los resultados del ensayo se da en la Tabla II.

TABLA II

Análisis infrarrojos de los gases aguas abajo del catalizador, después de retirar H_2O y CO_2 , porcentaje			Temperatura, °C		Porcentaje de eliminación			
			Aguas arriba del catalizador	En el lecho del catalizador	C_2H_4	C_3H_8	CO	
C_2H_4	C_3H_8	CO				C_2H_4	C_3H_8	CO
0,0	0,0	0,0	552	551	100	100	100	
0,0	0,0	0,0	439	455	100	100	100	
0,009	0,059	0,0	351	350	86,75	13,24	100	
0,039	0,068	0,0	282	282	42,7	0	100	
0,058	0,068	0,0	230	230	14,7	0	100	
0,062	0,068	0,0	178	183	8,83	0	100	
0,068	0,068	0,120	123	125	0	0	0	

Los datos de la Tabla II demuestran que el catalizador produjo un 100% de combustión del CO y de los hidrocarburos a temperaturas de $455^{\circ}C$ o superiores. A una temperatura tan baja como $183^{\circ}C$, era eliminado de la corriente el 100% del CO .

405747

13 S



EJEMPLO XI

Se depositaron sobre el bloque de alfa-alúmina de tipo corrugado del Ejemplo I 26,2 g de soporte de alúmina, utilizando un procedimiento similar al empleado en el Ejemplo I. Se cortó dicho bloque por su mitad para dar 2 bloques, de aproximadamente 10 cm x 7,5 cm con conductos de 7,5 cm de longitud, cada uno de los cuales tenía depositados sobre sí aproximadamente 13 g de alúmina. Uno de estos bloques se trató con hidróxido de tetraamminplatino(II).

40 ml de hidróxido de tetraamminplatino(II) acuoso, que contenía 37,2 g de Pt por litro de solución (equivalentes a 1,5 g de Pt) se diluyeron con 70 ml de agua desionizada. La solución se aplicó por pulverización en los conductos del bloque corrugado anteriormente indicado, pulverizando en primer lugar desde un lado del bloque con la mitad de la solución y pulverizando después desde el otro lado del bloque con la otra mitad de la solución para conseguir una distribución uniforme del platino. Cualquier posible cantidad de solución que escurriese del bloque se recuperó y volvió a aplicarse. Una vez que se hubo depositado sobre el bloque la totalidad de los 110 ml, se secó el bloque

405747

13



completamente a 110°C y se calentó luego a 400°C durante una hora. Se enfrió después el bloque, se pulverizó de la misma manera con 110 ml adicionales de hidróxido de tetraminplatino(II) (que contenían
5 aproximadamente 1,5 g de Pt), se secó completamente a 110°C y se calentó a 400°C durante una hora, enfriándose por último. Se depositó un total de aproximadamente 3 g de Pt sobre el bloque que se había recubierto previamente con 13 g de alúmina.

10

EJEMPLO XII

Alúmina hidratada que contenía, según análisis, 2% de alúmina hidratada amorfa, 18% de boehmita, 44% de bayerita, 28% de nordstrandita y
15 8% de gibbsita, se secó en tambor y se calcinó a 340°C durante 6 horas para dar una composición de 86% de gamma-alúmina y 14% de boehmita. Se introdujeron 907,2 gramos de tal alúmina secada en tambor en un molino de nódulos con 910 ml de agua
20 desionizada y 20 ml de HCl concentrado. Se molió la mezcla durante aproximadamente 18 horas a aproximadamente 80 a 112 rev. por min. para obtener una pasta acuosa tixotrópica. A 1500 gramos de la pasta acuosa tixotrópica se añadieron 63,7 gramos de
25 un concentrado de ácido cloroplatínico con 40% de

1.9.72

405747 13 S



Pt disuelto en 33,0 ml de agua desionizada y 26,0 ml adicionales de agua desionizada para dar una pasta acuosa que tenía un contenido de sólidos constituido por 5% de Pt y 95% de alúmina. Se calculó que los sólidos representaban el 31,4% de la pasta acuosa.

Un bloque de alfa-alúmina de tipo corrugado como el definido arriba, que tenía unas dimensiones de aproximadamente 15 cm por 10 cm por 7,5 cm de longitud de conductos, y que tenía 2,8 corrugaciones por centímetro lineal a través de toda la superficie del lado de 15 cm, tenía un peso de 865 gramos. El bloque estaba constituido por alfa-alúmina esencialmente cristalina que tenía típicamente una superficie específica (total) de 0,6 m²/g, una porosidad de 0,20 cm³/g y una distribución de macroporos tal que el 5% del volumen de poros correspondía a poros de más de 20.000 A y menos del 2% del volumen de poros correspondía a poros menores de 2.000 A. Se sumergió el bloque en agua desionizada durante una hora para llenar los poros del bloque con agua. Se escurrió luego el bloque, y se sopló, utilizando una pistola de aire de alta presión, durante aproximadamente medio a un minuto. El bloque soplado se pesó después para de-

405747

13



terminar el "volumen de poros de agua" y se encontró que pesaba 1.028 gramos, lo que daba al bloque un volumen de poros de aproximadamente 163 ml. El bloque corrugado se sumergió después en la pasta acuosa de alúmina que contenía platino, preparada previamente, durante aproximadamente un minuto, mientras que se agitaban el bloque y la pasta acuosa a fin de que la pasta acuosa tendiese a recubrir la superficie total del bloque y la totalidad de sus corrugaciones. Después de sacudir y soplar suavemente para eliminar el exceso de pasta acuosa y asegurar que los conductos estuviesen libres, se pesó el bloque, encontrándose que su peso había aumentado en 152 gramos.

Se trató con H_2S durante aproximadamente 15 minutos, después de lo cual se secó en una estufa con tiro de aire forzado a $110^{\circ}C$, y pesó, mientras estaba todavía moderadamente caliente, 934 gramos. Después de calentar el bloque durante una hora hasta alcanzar $500^{\circ}C$ y de mantener el bloque a $500^{\circ}C$ durante una hora, se enfrió en un desecador, y se pesó después. Se encontró que el bloque había logrado una ganancia neta total de 60 gramos. Después de un tratamiento ulterior con una corriente de aire que se sopló a través de los condu

405747

13 SE



ductos, se encontró que el bloque había logrado una ganancia neta total de 66 gramos. Sobre la base de estos valores encontrados y de la composición de la pasta acuosa que contenía 5% de Pt, se determinó que se habían depositado sobre el bloque de alfa-alúmina aproximadamente 3 g de Pt y 63 g de gamma-alúmina. Por último, se lavó el bloque a fondo con agua desionizada y se secó después en una estufa de tiro forzado.

10

EJEMPLO XIII

Se preparó una papilla que contenía 10% de alúmina a partir de 7,90 kg de torta de filtración de alúmina hidratada (que contenía 2,156 kg de alúmina) y 13,3 litros de agua desionizada. El análisis de difracción de rayos X de la papilla, secada a 110°C, indicó un contenido de 1% de alúmina hidratada amorfa, 19% de boehmita, 40% de bayerita, 33% de nordstrandita y 7% de gibbsita (80% de trihidratos).

20

Se preparó después una solución acuosa al 10% de H_2PtCl_6 utilizando 284 gramos de un concentrado de H_2PtCl_6 que contenía 40% de Pt (equivalentes a 113,5 gramos de Pt) y 850 ml de agua desionizada. La solución de H_2PtCl_6 se añadió lenta-

25

1.9.72



mente a la papilla, utilizando un embudo de goteo. Se agitó la mezcla durante 15 minutos y se encontró que el pH era 2,1. Después de agitar durante 10 minutos más, se introdujeron en la mezcla 52,2
5 litros de H_2S a un caudal de 1740 ml por minuto. Después de la adición de H_2S , se agitó la mezcla durante media hora y se encontró que el pH era 1,1. Se agitó después la mezcla durante hora y media más, y por último se secó en tambor y se calcinó
10 durante seis horas a $340^{\circ}C$. El producto resultante, por análisis de difracción de rayos X, arrojó un contenido de 85% de gamma-alúmina, 15% de boehmita y ausencia total de trihidratos.

Se preparó una pasta tixotrópica de la
15 alúmina calcinada impregnada con platino, utilizando un método similar al descrito en el Ejemplo XII, salvo que no se utilizó nada de HCl. El análisis de la pasta indicó 43,4% de sólidos a $1100^{\circ}C$. El análisis de difracción de rayos X de una muestra
20 seca a $110^{\circ}C$ indicó 85% de gamma-alúmina, 15% de boehmita y ausencia total de trihidratos.

Un bloque de alfa-alúmina empapado con agua como el del Ejemplo XII se sumergió en la pasta preparada de acuerdo con el procedimiento
25 descrito en el Ejemplo XII. A continuación del pro-

405747



cedimiento de inmersión, el bloque con la pasta se
secó en una estufa de tiro forzado a 110°C, se cal-
cinó a 500°C, se lavó a fondo con agua desionizada,
y finalmente se secó a 110°C en una estufa de tiro
5 forzado. Se calculó que se habían depositado sobre
el bloque de catalizador aproximadamente 2 g de pla-
tino y 45 g de gamma-alúmina.

EJEMPLO XIV

10 Se disolvieron 28,35 gramos de negro de
Pd en 76 ml de HNO₃ conc. El Pd(NO₃)₂ así formado
se añadió gota a gota a una solución que contenía
41,72 g de Na₂Cr₂O₇ disueltos en 150 ml de H₂O, y
153 ml de NH₄OH concentrado. El residuo resultante
15 se filtró y se lavó. El filtrado tenía un pH de
6,8-7,0.

Después de secar a 100-110°C, se molieron
10 g del residuo que contenía Pd con 10 g de alú-
mina secada en tambor, 50 ml de H₂O y 2 gotas de
20 HCl conc. La alúmina era la misma alúmina calcina-
da a 340°C que se ha descrito en el Ejemplo XII an
teriormente.

Un cilindro de alfa-alúmina humedecido
con agua de aproximadamente 2,5 cm de diámetro y
25 5 cm de longitud se sumergió en la pasta molida ob-



tenida a partir del residuo que contenía Pd y la
alúmina. El cilindro, con Pd, Cr y alúmina deposi-
tados sobre él, se calentó a 360°C y se mantuvo a
360°C durante 1 hora. Se depositaron sobre el ci-
5 lindro de alfa-alúmina aproximadamente 0,11 g de
Pd y 0,16 g de gamma-Al₂O₃.

Aunque el catalizador de la presente in-
vención encuentra particular utilidad en la depu-
ración de los gases de escape de automóviles, su
10 empleo no está limitado a dicha aplicación. Encuen-
tra también utilidad en una diversidad de procedi-
mientos catalíticos en los que se desee un catali-
zador robusto de elevada superficie específica, en
particular en procedimientos en fase gaseosa que
15 se desarrollen favorablemente a velocidad espa-
cial muy elevada.

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de invención propia, no nueva

405747



pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

- 5 1.- Un procedimiento para la preparación de una composición catalítica, que comprende poner en contacto un soporte refractario catalíticamente inactivo de modo sustancial en la forma de un cuerpo unitario sólido que tiene una proporción principal de material cristalino y que tiene aberturas no obstruidas a través del mismo y que tiene una superficie específica total de al menos aproximadamente 0,08 metros cuadrados por gramo, un volumen de poros accesibles de al menos aproximadamente
- 10 0,03 centímetros cúbicos por gramo y un volumen de poros para agua de al menos aproximadamente 10% con una dispersión acuosa de alúmina hidratada para depositar un recubrimiento de alúmina hidratada sobre dicho soporte, secar y calcinar dicho soporte
- 15 recubierto para formar sobre el mismo una película de alúmina activada que tiene una superficie específica total de al menos 25 metros cuadrados por gramo de alúmina, poner en contacto el soporte recubierto con una solución acuosa de un compuesto
- 20 metálico del grupo del platino para depositar de
- 25

1.9.72

- 68 -

MG

405747

13



0,01 a 10 por ciento en peso, basado sobre el peso de la composición catalítica, del metal del grupo del platino, y calcinar la composición catalítica resultante.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el metal del grupo del platino es platino.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el metal del grupo del platino es paladio.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la dispersión acuosa de alúmina hidratada consiste en una dispersión de hidratos de alúmina, predominante en trihidrato.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el soporte refractario es alfa-alúmina.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el soporte refractario es mullita.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el soporte refractario es zircon-mullita.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el volumen de poros para agua del

1.9.72

mge

405747

13



soporte refractario es de aproximadamente 15 a 50%.

5 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el soporte refractario tiene una estructura macroporosa tal que más del 95% del volumen de poros corresponde a poros que tienen un diámetro de más de 2.000 A y más del 5% del volumen de poros corresponde a poros que tienen un diámetro de más de 20.000 A.

10 10.- Un procedimiento para la preparación de una composición catalítica.

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

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

Madrid, 13 SET. 1972

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder, *Alto*

1.9.72/RTA.-

mge