

405949



Int. Cl.: <u>B 01J</u>

P.- 51.818

Case B-795-a

MEMORIA DESCRIPTIVA

A3 405.949. 750 916 B01J 37/120

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 PREPARAR UN CATALIZADOR"

(Clase Internacional B01j)

405949

30 S



Esta solicitud es una divisional de la solicitud Serial número 256.820, presentada el 7 de febrero de 1963 y ahora abandonada.

5 Este invento se refiere a la preparación de catalizadores y más particularmente a catalizadores compuestos por un soporte refractario provisto de una delgada película o recubrimiento de un óxido de metal refractario catalíticamente activo que contiene un metal catalíticamente activo. En  
10 una forma de realización más específica, el presente invento se dirige a la preparación de catalizadores que tienen una estructura catalítica que los hace particularmente apropiados para utilizarse como catalizadores de oxidación en la purificación de gases de escape de automóviles y gases residuales  
15 industriales.

Los metales y óxidos de metales del grupo VIII de la Tabla Periódica han sido reconocidos desde hace tiempo como catalizadores de oxidación.  
20 Han sido empleados, por ejemplo, por sí solos en forma de nódulos o gránulos, pero del modo más común han sido depositados como la porción catalíticamente activa sobre un soporte o vehículo inerte. Si bien muchos de estos catalizadores de oxidación  
25 dan un rendimiento satisfactorio en condiciones re-

23.9.72

405949



lativamente suaves, corrientemente ha habido una  
demanda acerca de un catalizador de oxidación que  
sea suficientemente activo químicamente y suficien-  
temente resistente físicamente para resistir con-  
5 diciones de trabajo extremadamente severas durante  
un largo periodo de tiempo. Por ejemplo, la utili-  
zación de catalizadores de oxidación para la puri-  
ficación de gases de escape de automóviles ha sido  
sugerida en el pasado pero no ha sido adoptada am-  
10 pliamente debido al hecho de que los catalizadores  
disponibles tenían insuficiente actividad, exhi-  
bían una corta duración en servicio y/o eran inca-  
paces de soportar los esfuerzos y las tensiones fí-  
sicas implicadas. Este invento concierne a la pre-  
15 paración de un catalizador con elevada actividad,  
larga vida en servicio útil y extremada duración.

De acuerdo con el método del presente in-  
vento se forma una dispersión acuosa que contiene  
un óxido de metal refractario activo químicamente,  
20 a saber catalíticamente, y un compuesto de metal del  
grupo del platino, soluble en agua. El óxido de me-  
tal refractario puede ser combinado con el compues-  
to de metal del grupo del platino, mientras que el  
primero está en su forma hidratada o deshidratada  
25 (activada o calcinada). Luego la dispersión acuosa

23.9.72

405949



es aplicada a las superficies externas de un cierto soporte refractario inerte química y catalíticamente, y el soporte así recubierto es calcinado para proporcionar al soporte una película de dicho

5      óxido de metal refractario activo que contiene cantidades catalíticamente eficaces del metal del grupo del platino. La película puede ser continua o discontinua pero usualmente es relativamente uniforme por toda la superficie del soporte. La suspensión de óxido de metal refractario y metal del grupo

10     del platino puede ser tratada, bien sea antes bien sea después de deposición sobre el soporte, con sulfuro de hidrógeno, con el fin de fijar el metal activo del grupo del platino en forma de un

15     sulfuro.

El soporte o vehículo refractario del presente invento, sobre el cual se aplica la dispersión acuosa del presente invento es un cuerpo de esqueleto sólido, unitario o monolítico, que tiene una pluralidad de orificios o canales no obstruidos a su través en una dirección deseada de

20     flujo de fluido y está dimensionado y configurado preferiblemente de manera que cubra al menos una porción principal del área de sección transversal

25     de la zona de reacción en la que se ha de utilizar.

405949



30 OCT 1970

Ventajosamente, las superficies externas del cuerpo unitario están configuradas para acomodarse a la zona de reacción en la que este cuerpo ha de ser dispuesto.

5 El soporte o vehículo está hecho de un material sólido, rígido, sustancialmente inactivo catalíticamente y sustancialmente inerte químicamente, capaz de mantener su forma y resistencia mecánica a elevadas temperaturas, que llegan por ejemplo hasta 1.100°C o más. El material tiene frecuen-  
10 temente una densidad aparente de alrededor de 0,45 a 1,05 gramos por centímetro cúbico, preferiblemente alrededor de 0,5 a 0,9 gramos por centímetro cúbico, y puede estar no vitrificado, conteniendo una  
15 proporción principal de material cristalino. Preferiblemente, el material es cristalino esencialmente en su totalidad en una forma que contiene al menos aproximadamente 90% de material cristalino, y está caracterizado por la ausencia de cualquier cantidad  
20 significativa de matrices vítreas o amorfas, por ejemplo del tipo que se encuentra en materiales de la clase de porcelana. Además, el soporte tiene una considerable porosidad accesible, distinguiéndose de este modo de la porcelana sustancialmente no po-  
25 rosa utilizada para accesorios eléctricos, por ejem

465949

30



2

5 plo para la fabricación de bujías de encendido, que está caracterizada por tener relativamente poca porosidad accesible, típicamente alrededor de 0,011 centímetros cúbicos/gramo. El volumen de poros accesibles, no incluyendo el volumen de los canales para flujo de fluido, es al menos de 0,03 centímetros cúbicos por gramo de soporte, estando preferiblemente en el margen de 0,04 a 0,3 centímetros cúbicos por gramo.

10 Las paredes de los canales del soporte de esqueleto unitario del invento contienen macroporos en comunicación con los canales para proporcionar una superficie de catalizador accesible aumentada, y una ausencia de pequeños poros para tener una alta estabilidad frente a la temperatura y una elevada resistencia mecánica. Mientras que el área específica de la superficie de dichas estructuras puede ser del orden de 0,001 a 0,01 m<sup>2</sup>/g, incluyendo los canales, la superficie específica total es típicamente varios cientos de veces mayor, de manera que una gran parte de la reacción catalítica tendrá lugar en los poros grandes. La estructura de esqueleto tiene una distribución de macroporos tal que más de 95% del volumen de poros se encuentra en forma de poros con un tamaño, a saber un diámetro, supe-

15

20

25



rrior a 2000 A, y más de 5% del volumen de poros es  
tá en forma de poros que tienen un tamaño superior  
a 20.000 A. En una realización preferida, más de  
20% del volumen de poros se encuentra en forma de  
5 poros con un tamaño superior a 20.000 A.

Generalmente, el área específica total,  
es decir incluyendo los poros del soporte o vehícu  
lo del presente invento, distinguiéndose del área  
específica aparente, es al menos de alrededor de  
10 0,08 metros cuadrados por gramo, preferiblemente  
de aproximadamente 0,2 a 2 metros cuadrados por gra  
mo. El área superficial geométrica o área específi  
ca aparente del soporte, incluyendo las paredes de  
los orificios, deberá ser tan grande como sea com  
15 patible con una contrapresión aceptable en el sis  
tema de flujo de fluido. Ordinariamente, en el tra  
tamiento de gases de escape de automóviles, el vo  
lumen de catalizador y el área específica de la su  
perficie están ajustados a una contrapresión menor  
20 de aproximadamente 0,7 kilogramos por centímetro  
cuadrado, y preferiblemente menor de aproximadamen  
te 0,35 kilogramos por centímetro cuadrado, a máxi  
ma aceleración. El área específica de la superficie  
será frecuentemente alrededor de 0,5 a 6, preferi  
25 blemente de 1 a 2,5, metros cuadrados por litro de

405949



soporte.

Por lo tanto, los orificios que se extienden a través del cuerpo pueden tener cualquier forma y cualquier tamaño compatibles con el área específica de la superficie que se desea y deberán ser suficientemente grandes para permitir libre paso de los fluidos que han de ser hechos reaccionar y para evitar la obstrucción por materia en forma de partículas que pueda estar presente en los fluidos tal como, por ejemplo, compuestos de plomo. En una forma de realización, los canales u orificios son generalmente paralelos y se extienden a través del soporte desde uno a otro lado, estando separados dichos orificios usualmente uno de otro por paredes preferiblemente delgadas que definen los orificios. En otra forma de realización, un retículo de canales atraviesa el cuerpo. Los canales están no obstruidos o sustancialmente no obstruidos para el flujo de fluidos. Para un trabajo máximamente eficaz, los orificios están distribuidos esencialmente por toda la cara o sección transversal del soporte que está sometida a contacto inicial con el fluido que ha de ser hecho reaccionar. Los soportes o vehículos preferidos son zircón-mullita caracterizada por tener una buena resistencia a los choques térmicos



debido a su bajo coeficiente de expansión térmica,  
y alfa-alúmina, si bien se pueden emplear también  
otros materiales cerámicos cristalinos refractarios  
químicamente inertes similares. Ejemplos de otros  
5 materiales refractarios apropiados como soporte o  
vehículo son, por ejemplo, sillimanita, silicatos  
de magnesio, zircón, petalita, espodumeno, cordieri-  
ta, alumino-silicatos, mullita, etc. Cualquiera de  
estos materiales usualmente cristalinos en lo esen-  
10 cial pueden ser configurados en cuerpos refracta-  
rios, según pueda desearse, en una mezcla con una  
cantidad secundaria de un aglutinante. Aglutinantes  
apropiados incluyen arcillas tales como por ejemplo  
arcilla de alfarero o figulina, carbonato de calcio,  
15 aluminosilicatos de magnesio (gomas-V), y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  
utilizados bien sea sólo bien sea en una combina-  
ción equilibrada.

Tal como se ha mencionado, el compuesto  
de metal del grupo del platino puede ser añadido al  
20 óxido refractario mientras que el óxido se encuentra  
en forma hidratada o alternativamente después de  
deshidratación sustancial del óxido refractario in-  
cluso hasta su forma activada o calcinada. Por lo  
tanto, el óxido refractario depositado sobre el so-  
25 porte del invento puede ser un óxido refractario ca

405949



talíticamente activo o un óxido refractario capaz  
de ser llevado a una forma catalíticamente activa  
por calcinación. En el primer caso, que constituye  
una forma de realización del presente invento, la  
5 dispersión acuosa aplicada al soporte es preparada  
dispersando óxido de metal refractario activado  
finamente dividido en un medio acuoso y añadiendo  
a éste el compuesto de metal del grupo del platino.  
La dispersión acuosa resultante es aplicada luego  
10 al soporte en forma de un delgado recubrimiento y  
el soporte recubierto es secado y calcinado. En una  
segunda forma de realización del presente invento,  
la dispersión acuosa es preparada formando en pri-  
mer lugar una suspensión acuosa del óxido de metal  
15 refractario en su forma hidratada, añadiendo el  
compuesto de metal del grupo de platino a la sus-  
pensión y luego secando y calcinando la mezcla re-  
sultante para deshidratar sustancialmente el óxido  
con el fin de proporcionar un óxido de metal refrac-  
20 tario activo que contiene el metal del grupo del  
platino. La mezcla así formada de óxido de metal  
refractario activado y compuesto de metal del grupo  
del platino es luego dispersada con agua a una for-  
ma finamente dividida para producir la dispersión  
25 acuosa aplicada al soporte del presente invento.



Alternativamente, la suspensión aplicada al soporte puede contener el compuesto del metal del grupo del platino y una o más de las formas hidratadas del óxido de metal refractario y luego el soporte recubierto puede ser calcinado para activar el catalizador.

Los metales del grupo del platino (a saber platino, paladio, rutenio, iridio, rodio o combinaciones de ellos) en el procedimiento del presente invento pueden ser proporcionados en cualquier forma conocida en la técnica, tal como por ejemplo un compuesto inorgánico apropiado de metal del grupo del platino. La adición de este compuesto al óxido refractario se logra preferiblemente por utilización de una solución de una sal inorgánica soluble en agua del metal o de los metales del grupo del platino. La cantidad añadida de compuesto de metal del grupo del platino variará, pero en todos los casos será la suficiente para proporcionar una cantidad pequeña pero catalíticamente eficaz del metal del grupo del platino en el catalizador final para los fines para los que se pretende el catalizador. Por ejemplo, en la oxidación de gases de escape de automóviles y en otros procesos de oxidación similares la cantidad de compuesto de metal del

405949

30



grupo del platino impregnante que se selecciona es la que proporciona al menos aproximadamente 1,4 gramos, frecuentemente hasta aproximadamente 7 gramos, y preferiblemente de alrededor de 1,8 a 4,8 gramos, de metal del grupo del platino por litro de soporte de cuerpo unitario, constituyendo esta cantidad usualmente alrededor de 0,01 a 10%, preferiblemente alrededor de 0,2 a 1% de metal del grupo del platino (basado en catalizador soportado total). Los metales del grupo del platino preferidos son platino y paladio. El paladio es especialmente bueno para la purificación por oxidación de gases de escape de automóviles que emplean gasolinas a las que no se ha añadido plomo. El catalizador puede contener otros activadores catalíticos metálicos o no metálicos además del metal del grupo del platino.

Se prefiere y es ventajoso que el metal del grupo del platino sea fijado o bien dispersado en el óxido de metal refractario activo tal como, por ejemplo, por tratamiento con sulfuro de hidrógeno para proporcionar el metal en el óxido refractario activo en forma del sulfuro insoluble. Esta fijación del metal del grupo del platino restringe su emigración durante el secado y la calcinación. Aunque la fijación del metal se puede realizar des-



pués de que la dispersión acuosa del óxido de metal refractario y del metal del grupo del platino sea aplicada al soporte refractario, se prefiere que la fijación se efectúe antes de la aplicación de la dispersión acuosa. En muchos casos la aplicación del compuesto de metal del grupo de platino y del óxido refractario activo al soporte, sin estar fijado al óxido el metal del grupo del platino, da como resultado el que algo de metal del grupo del platino penetre en los poros del soporte y sea cubierto por el óxido refractario produciendo de este modo un catalizador menos activo para diversos procesos de oxidación tales como oxidaciones de gases de escape de automóviles.

Puede emplearse cualquier método conocido en la técnica, mediante el cual el metal del grupo del platino pueda ser fijado al óxido de metal refractario activo, es decir impedido de emigrar, pero se prefiere el tratamiento con sulfuro de hidrógeno. El tratamiento con sulfuro de hidrógeno puede ser realizado de cualquier manera apropiada, tal como por ejemplo manteniendo la combinación de metal del grupo del platino y de óxido de metal refractario activo en una atmósfera de sulfuro de hidrógeno durante un tiempo suficiente para

405949

30



5 proporcionar el metal del grupo del platino sobre el óxido de metal activo en la forma del sulfuro insoluble. Usualmente, es bastante suficiente un tiempo de al menos aproximadamente 10 minutos de purga con sulfuro de hidrógeno a la temperatura ambiente. El tratamiento con sulfuro de hidrógeno se realiza generalmente antes de aplicar la combinación de metal del grupo de platino y de óxido de metal refractario activo al soporte refractario, pero el tratamiento se puede llevar a cabo después de tal aplicación. También es posible preparar un sol a partir de un compuesto de platino soluble y sulfuro de hidrógeno, y aplicar este sol al óxido de metal hidratado o refractario.

15 El contenido de agua de la dispersión acuosa de metal del grupo del platino y de óxido de metal refractario que se ha de aplicar al soporte deberá ser controlado de manera que el contenido de sólidos de la dispersión o suspensión se encuentre dentro del margen de alrededor de 10 a 30 hasta 70%, preferiblemente de 15 ó 30 hasta 50% en peso. Este contenido de sólidos proporciona una dispersión que tiene una consistencia apropiada para la aplicación y al efectuarse la aplicación sobre el soporte proporciona una cantidad apropiada

23.9.72

405949



de óxido de metal refractario que contiene metal del grupo del platino. Se prefiere un contenido de sólidos de 15 a 50% en peso, dado que hay casos en los que contenidos de sólidos de 50% proporcionan dispersiones demasiado viscosas para una aplicación conveniente. Con el fin de preparar un catalizador que tenga 10% de alúmina activada sobre una estructura de zircon-mullita, por ejemplo, puede utilizarse aproximadamente 20-40% de sólidos en la suspensión.

La reducción del óxido de metal refractario activo combinado con metal del grupo del platino a una forma dispersable, finamente dividida, puede llevarse a cabo por cualquier medio conocido en la técnica. Un método preferido implica someter las partículas de óxido calcinado o de mezcla a una operación de trituración o molienda con agua de modo que se obtenga un lodo tixotrópico que posea la deseada consistencia, con un contenido de sólidos como arriba se indica.

La aplicación de la dispersión acuosa del presente invento al soporte puede realizarse de cualquier manera tal que aplique uniformemente la dispersión al soporte. Un método conveniente y preferido comprende meramente sumergir el soporte

405949



5 en la dispersión acuosa durante un tiempo suficien  
te para asegurar un delgado recubrimiento uniforme.  
El soporte, con su recubrimiento, es luego retira-  
do, secado y calcinado para proporcionar al sopor-  
te una película adherente delgada de óxido de metal  
refractario activo que contiene metal del grupo del  
platino. Si se desea, el soporte recubierto, antes  
de secar y calcinar, puede ser tratado con sulfuro  
de hidrógeno si tal tratamiento no se ha realizado  
10 ya antes de la aplicación. En general, se emplean  
temperaturas de calcinación dentro del margen de  
aproximadamente 150 a 700 u 800°C. La calcinación  
se realiza favorablemente en aire, por ejemplo aire  
seco circulante, o puede ser efectuada en contacto  
15 con otros gases tales como oxígeno, nitrógeno, hi-  
drógeno, gases de combustión, etc., o en condicio-  
nes de vacío. El óxido refractario es depositado  
sobre las superficies de la estructura de esqueleto  
incluyendo las superficies de canal y los macropo-  
20 ros superficiales en comunicación con las superfi-  
cies de canal en forma de delgados depósitos en  
una proporción ponderal de aproximadamente 1% has-  
ta 50% y preferiblemente de aproximadamente 5% has-  
ta 30%, con relación al peso del soporte.

25 En un método preferido de aplicación, el



soporte es humedecido antes de proporcionar la película de óxido de metal refractario activo que contiene metal del grupo del platino. Esta operación comprende sumergir el soporte en agua durante un

5 tiempo suficiente para llenar con agua los poros del soporte. El soporte es luego escurrido y puede ser sometido a insuflación con aire o con otro gas para eliminar agua en exceso. En una realización preferida, una estructura de esqueleto de zircón-mullita

10 es sumergida en una suspensión acuosa que contiene la deseada concentración ponderal de óxido refractario hidratado. Se ha encontrado que la estructura de esqueleto, debido a su porosidad, absorbe fácilmente la suspensión. La estructura de catalizador

15 es luego secada y calcinada a una temperatura de aproximadamente 400°C - 800°C, y preferiblemente de 450°C - 550°C. Un bloque de zircón-mullita de 3,6 litros de volumen puede absorber alrededor de 0,25 a 1 litros de la suspensión.

20 El óxido de metal refractario catalíticamente activo es depositado sobre el soporte de esqueleto unitario en forma de un depósito delgado continuo o en forma de depósitos delgados discontinuos usualmente con un espesor de aproximadamente

25 0,0025 hasta 0,125 milímetros, preferiblemente de

405949

30



0,01 hasta 0,025 milímetros, y cuando se mezcla con metal del grupo del platino constituye la película o recubrimiento sobre el soporte del presente invento. El óxido de metal refractario catalíticamente activo está caracterizado por una estructura porosa que posee un gran volumen interno de poros y una alta área específica total. Su presencia en el catalizador del presente invento es importante, dado que la impregnación del soporte directamente con el metal del grupo del platino proporciona un catalizador insatisfactorio. Generalmente, el área específica total de la película de óxido de metal refractario será al menos de aproximadamente 25 metros cuadrados por gramo, preferiblemente de al menos aproximadamente 100 metros cuadrados por gramo. Estas áreas pueden ser producidas deshidratando al menos parcialmente, preferiblemente de modo sustancialmente completo, y activando de esta manera la forma hidratada del óxido por calcinación usualmente a temperaturas de 150 a 700 u 800°C o algo mayores.

Los óxidos de metal activo preferidos contienen miembros de la familia de la alúmina activada o gamma-alúmina, que pueden ser preparados precipitando un gel de alúmina hidratado y secando



y calcinando después de esto para expulsar agua de hidratación y proporcionar la gamma-alúmina activa. Un óxido de metal refractario activo particularmente preferido se obtiene secando y calcinando a temperaturas de alrededor de 300 a 700 u 800°C, una mezcla de fases precursoras de alúmina que tienen un contenido predominante de trihidrato cristalino, es decir que contienen más de aproximadamente 50% de la composición de hidrato de alúmina total, preferiblemente alrededor de 65 a 95%, de una o más de las formas de trihidrato gibbsita, bayerita y nordstrandita (que anteriormente se conocía como randomita) tal como se define por difracción de rayos X. El resto sustancial del hidrato, es decir al menos 5%, preferiblemente 5 a 35%, puede ser alúmina monohidratada amorfa (boehmita). La calcinación del precursor de alúmina hidratada es controlada preferiblemente de manera que la gamma-alúmina obtenida contenga alúmina monohidratada en una cantidad sustancialmente equivalente a la originalmente presente en la mezcla de las fases precursoras de alúmina hidratada con elevado contenido de trihidratos. Otros óxidos de metal refractario activos apropiados incluyen, por ejemplo, los óxidos de berilio, zirconio, mag-

405949



nesio, torio, silicio, activos o calcinados, etc.,  
y combinaciones de óxidos metálicos tales como óxi  
do de boro -alúmina, sílice-alúmina, etc. Preferi-  
blemente, el óxido de metal refractario está com-  
5 puesto predominantemente por óxidos de uno o más  
metales de los grupos II, III y IV que tienen núme-  
ros atómicos no superiores a 40. La concentración  
del óxido de metal refractario activo es aproxima-  
damente de 15 a 150 gramos por litro del soporte  
10 unitario, preferiblemente de aproximadamente 30 a  
75 gramos por litro.

Deberá entenderse que en una forma de  
realización del presente invento el óxido de metal  
refractario está en una forma sustancialmente acti  
15 va cuando es mezclado originalmente con el com-  
puesto de metal del grupo del platino, y la dis-  
persión acuosa formada es del óxido de metal refrac-  
tario activo finamente dividido y un compuesto inor-  
gánico de metal del grupo del platino, mientras que  
20 en una segunda realización del presente invento la  
forma de "sol" inactiva hidratada del óxido de me-  
tal refractario es el material de partida que es im  
pregnado con el compuesto de metal del grupo del  
platino y subsiguientemente calcinado para deshi-  
25 dratar y activar el óxido de metal refractario y de-



positar sobre él el metal del grupo del platino.  
El cuerpo de soporte unitario es tratado con una  
suspensión de dicho óxido de metal refractario y  
dicho compuesto de metal del grupo del platino tal  
5 como se ha descrito. Bien sea antes bien sea des-  
pués de dicha aplicación al cuerpo de soporte, el  
metal del grupo del platino puede ser fijado sobre  
el óxido de metal refractario por tratamiento con  
sulfuro de hidrógeno. Tal como se ha indicado, el  
10 óxido de metal refractario puede estar o bien en  
forma hidratada o bien en forma activada en el mo-  
mento de efectuarse tal tratamiento.

La combinación de soporte, óxido de metal  
refractario y compuesto de metal del grupo del pla-  
15 tino es secada y calcinada. Dicha calcinación pue-  
de efectuarse durante el periodo de uso inicial en  
la conversión de gases de escape, pero ésta no es  
una operación preferida dado que podría dar lugar  
a descarga de gases contaminados durante esta etapa  
20 del trabajo. El catalizador que contiene el metal  
del grupo del platino puede ser reducido por ejem-  
plo por contacto con hidrógeno molecular a tempera-  
turas elevadas antes de, durante, o después de la  
calcinación. En el catalizador final, el metal del  
25 grupo del platino puede estar en estado libre o com-

405949

30



binado pero si se encuentra en forma elemental se  
prefiere que el metal esté en estado suficientemen-  
te dividido de tal manera que no sea detectable por  
técnicas de difracción de rayos X, es decir esté  
5 en forma de cristalitos con tamaño menor de 50  
A.

Soportes particularmente preferidos para  
el catalizador del presente invento que tienen  
aplicabilidad especial en la oxidación catalítica  
10 de gases de escape de automóviles, son estructuras  
refractarias o cerámicas unitarias caracterizadas  
por una pluralidad de canales celulares de paredes  
relativamente delgadas que pasan de una superficie  
a la superficie opuesta y que proporcionan una  
15 gran magnitud de área específica de superficie.  
Los canales pueden tener una o más entre una varie-  
dad de secciones transversales seleccionadas de una  
variedad de formas y tamaños predeterminados, es-  
tando definido cada espacio por paredes cerámicas,  
20 y usualmente dichos canales están separados entre  
sí por una pared de material refractario o cerámi-  
co. Los canales pueden tener la forma, por ejemplo,  
de triángulos, rectángulos, cuadrados, sinusoides,  
círculos u otras formas circulares, etc., de modo  
25 que las secciones transversales del soporte repre-

405949



senten un diseño repetido que puede ser descrito como estructura ondulada, de retículo o alveolar. Secciones transversales con esquinas de ángulos agudos afiladas no son preferidas dado que pueden recoger sólidos tales como compuestos de plomo desde los gases, y quedar obstruidas y/o resultar catalíticamente inactivas. Para los fines de referencia, estas estructuras cerámicas serán denominadas como soportes cerámicos ondulados. Las paredes de los canales celulares tienen generalmente el espesor mínimo necesario para proporcionar un cuerpo unitario resistente mecánicamente. Este espesor de pared estará frecuentemente dentro del margen de aproximadamente 0,05 hasta 0,625 milímetros. Con este espesor de paredes, las estructuras contienen de alrededor de 3 a 18 orificios o más por cada 25 milímetros lineales, preferiblemente alrededor de 4 ó 5 hasta 15 orificios por 25 milímetros lineales. Para la oxidación de gases de escape de automóviles, sin embargo, se evita usualmente un número mayor de 20 orificios ya que se ha encontrado que son demasiado pequeños para evitar su obstrucción por material en forma de partículas contenido en los gases de escape. Expresado en orificios por 6,45 centímetros cuadrados, el número de orificios oscila entre apro-



30

405949

ximadamente 30 ~~42,000~~, prefiriéndose un número  
 de 60 a 600. La altura y anchura de las estructu-  
 ras será en general, para cada una, de al menos  
 aproximadamente 25 milímetros y no excederá de  
 5 aproximadamente 250 mm. Usualmente, la altura máxi-  
 ma será de alrededor de 75 mm. La longitud de la  
 estructura puede variar con frecuencia entre apro-  
 ximadamente 150 y 850 milímetros.

10 Un soporte cerámico ondulado de este ti-  
 po, que se encuentra comercialmente asequible, tie-  
 ne las siguientes propiedades:

Material: alfa-alúmina.

Forma: cilíndrica

20 ondulaciones/25 milímetros

15 Espesor de pared - 0,075 milímetros

Conductividad térmica (perpendicularmente  
 al eje del canal)

cal/cm<sup>2</sup>/cm/seg/grado C                      0,0005

20 Resistencia a la compresión (para-  
 lelamente al eje del canal)

kg/cm<sup>2</sup>    350

Area específica aparente,

cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>    66,7

25 Densidad aparente, gramos/cen-  
 tímetro cúbico                                      0,54



Orificio de sección transversal, porcentaje 80

Las estructuras cerámicas onduladas pueden ser preparadas a partir de cualquier material refractario químicamente inerte de los que anteriormente se han mencionado, si bien se prefieren zircón-mullita y alfa-alúmina. Cualquier método conveniente conocido en la técnica puede ser empleado en la preparación de las estructuras, tal como, por ejemplo el método descrito en la patente británica 882.484. La deposición de la película de óxido de metal activo y la impregnación de la película se efectúan tal como se ha descrito anteriormente.

Exteriormente, el cuerpo unitario propiamente dicho puede estar configurado, desde luego, tal como se ha mencionado anteriormente, para acomodarse a la zona de reacción dispuesta en el sistema de escape o en cualquier otro sistema en el cual haya de ser dispuesta eventualmente como catalizador, y el catalizador es colocado en sentido longitudinal en cuanto a sus canales celulares, de manera que los gases de escape fluyan a través de los múltiples canales durante su paso a través de la zona de reacción. Por ejemplo, el catalizador puede ser colocado en un silenciador de escape de automóvil. Alternativamente, el catalizador puede

405949



30 SET 1972

ser acoplado dentro del tubo de escape del automó-  
vil, precediendo usualmente al silenciador. Venta-  
josamente, se puede disponer oxígeno molecular  
procedente de un manantial externo para ayudar a la  
5 oxidación de los gases de escape. Por ejemplo, pue-  
de inyectarse aire, preferiblemente en una canti-  
dad de aproximadamente 3 a 50% de aire basado en  
el volumen de gases de escape. Elevados porcentajes  
de aire se emplean usualmente en régimen de vehícu-  
10 lo parado y se pueden utilizar menores cantidades  
en condiciones de aceleración y de cruce. También,  
si se desea, el aire puede ser precalentado por  
ejemplo mediante contacto con intercambio de calor  
con el motor o con su sistema de escape.

15 La conducción de escape puede estar pro-  
vista con una o más de las estructuras de cataliza-  
dor unitarias. Cuando se utiliza más de una de las  
estructuras de catalizador, las estructuras se en-  
cuentran en una relación fija y predeterminada entre  
20 sí y con relación al flujo de gas, por ejemplo las  
estructuras pueden estar dispuestas en paralelo con  
respecto al flujo de gas para asegurar una pequeña  
diferencia de presiones, o en serie para realizar  
un tratamiento más intenso. En este último caso,  
25 pueden emplearse estructuras catalíticas que difie-



ren en su tipo de actividad catalítica. En general, la cantidad de catalizador a emplear puede variar con el tamaño del motor de automóvil, medido en centímetros cúbicos de volumen de desplazamiento de pistones del motor. La cantidad utilizada de ca talizador puede ser afectada por diversos factores de funcionamiento del motor, tales como consumo de gasolina, carga sobre el motor, etc., pero en general la cantidad de catalizador puede ser suficiente para proporcionar aproximadamente 6 a 80 centímetros cuadrados de área específica de superficie por centímetro cúbico de volumen de desplazamiento de pistones del motor; sin embargo, para automó viles de pasajeros de los tamaños utilizados con mayor generalidad en los Estados Unidos de América se deberán disponer aproximadamente 8 a 32, preferiblemente aproximadamente 12 a 20, centímetros cuadrados de área específica de la superficie del catalizador por centímetro cúbico de volumen de desplazamiento de pistón del motor. El catalizador de este invento ofrece una clara ventaja con relación a sistemas de catalizador nodulizados los cuales, de acuerdo con la memoria de patente de los Estados Unidos número 3.024.593, necesitan aproximadamente 46 a 100 centímetros cuadrados de su-

405949

30



5 perficie del catalizador por centímetro cúbico de volumen de desplazamiento del motor, superando en general los 66 centímetros cuadrados por centímetro cúbico, en los vehículos de pasajeros norteamericanos.

10 Por contacto de los gases de escape con la estructura del catalizador se eliminan o retiran de este modo hidrocarburos nocivos y monóxido de carbono desde los gases de escape, y pueden ser  
15 eliminados los nocivos óxidos de nitrógeno. Aparentemente, los hidrocarburos son eliminados al ser oxidados catalíticamente para formar dióxido de carbono inócuo y agua, y el monóxido de carbono es  
20 eliminado al ser oxidado catalíticamente para formar dióxido de carbono inócuo. La extensión de eliminación de óxidos de nitrógeno depende en parte de la proporción de combustible a oxígeno que llega al catalizador. Las temperaturas de reacción son mantenidas usualmente en aproximadamente 150 a  
25 800°C por utilización de un aislamiento apropiado para la zona de reacción y el catalizador. Los gases de escape así tratados, libres, o sustancialmente libres, de constituyentes nocivos son luego descargados de modo seguro a la atmósfera.

En general, la velocidad espacial deseada



para cualquier proceso catalítico continuo varía con la naturaleza del proceso y es una ventaja económica importante el hecho de trabajar con una velocidad especial tan elevada que produzca el resultado deseado. Así, cuando es posible aumentar la velocidad espacial con mantenimiento de un trabajo satisfactorio, puede disminuirse la cantidad requerida de catalizador para el proceso.

El catalizador cerámico unitario del presente invento es superior a los catalizadores en forma de partículas de la técnica anterior para reacciones con elevada velocidad espacial en el hecho de que para todas, o casi todas; las aplicaciones particulares puede utilizarse una mayor velocidad espacial. Una velocidad espacial para reacciones en fase gaseosa rápidas tan elevadas como 1.500.000 VHSV (volúmenes de gas por volumen de catalizador por hora) son realizables con este catalizador. Para la purificación de gases de escape de automóviles y otras aplicaciones las velocidades espaciales con catalizadores cerámicos unitarios pueden oscilar entre aproximadamente 3000 horas<sup>-1</sup>, por ejemplo a vehículo parado, y aproximadamente 250.000 horas<sup>-1</sup>, por ejemplo en aceleración o crucero. Velocidades espaciales preferidas para dicha

405949

30



aceleración o crucero se encuentran dentro del margen de 30.000 horas<sup>-1</sup> hasta 120.000 horas<sup>-1</sup>.

5 Cuando se emplean catalizadores en forma de partículas para reacciones de elevada velocidad espacial, por ejemplo la purificación de gases de escape de automóviles, es necesario utilizar partículas grandes o lechos de catalizador muy delgados o de partículas menores para evitar una excesiva contrapresión. El funcionamiento del motor de automóvil es afectado desfavorablemente si la contrapresión es elevada. El problema de sostener nódulos en colocación dentro de cuerpos tales como telas metálicas aumenta según se utilizan nódulos más pequeños, y pueden hacerse necesarias telas metálicas finas para sostener los nódulos conjuntamente con telas metálicas de respaldo más gruesas para proporcionar resistencia mecánica. Dichas pequeñas partículas se pueden mover y desgastar en los lechos con corrientes gaseosas con elevada velocidad espacial.

15  
20  
25 Para reacciones en las cuales la velocidad de reacción es muy elevada, la actividad de un catalizador con una composición dada es aproximadamente proporcional al área específica de la superficie del catalizador. Para proporcionar ejemplos, el área específica de la superficie para un bloque

23.9.72



cerámico unitario con 7 a 8 ondulaciones por 25 milímetros lineales es de aproximadamente 1,98 metros cuadrados/litro, para nódulos de alúmina cilíndricos de 3 mm x 3 mm es de aproximadamente 1,11 metros cuadrados/litro, y para esferas de alúmina de 6 milímetros es de aproximadamente 0,48 metros cuadrados/litro. Dichos bloques cerámicos tienen una contrapresión considerablemente menor que la de los nódulos de 3 milímetros y una contrapresión no mayor que la de esferas de 6 milímetros. Esto significa que en condiciones iguales de contrapresión, el catalizador cerámico unitario tiene al menos cuatro veces la actividad de las esferas de 6 mm para la purificación de gases de escape de automóvil.

Aunque el catalizador preparado por el método del presente invento encuentra utilidad particular en la purificación de gases de escape de automóviles, su utilización no está limitada a ellos. Encuentra utilización también en una variedad de procesos catalíticos en los que se desea un catalizador robusto de elevada área específica, particularmente en procedimientos en fase gaseosa que se desarrollan favorablemente con velocidades espaciales muy altas.

Los siguientes ejemplos se incluyen para

405949



ilustrar aún más el presente invento.

Ejemplo I.

Una alúmina hidratada con un análisis de  
5 2% de alúmina hidratada amorfa, 18% de boehmita,  
44% de bayerita, 28% de nordstrandita y 8% de  
gibbsita fue secada en tambor y calcinada a 340°C  
durante seis horas para producir una composición  
de 86% de gamma-alúmina y 14% de boehmita. 0,90 ki-  
10 lógramos de dicha alúmina secada en tambor fueron  
añadidos a un mezclador para nódulos con 910 ml de  
agua desionizada y 20 ml de HCl concentrado. La mez-  
cla fue amasada durante aproximadamente 18 horas  
a aproximadamente 80 hasta 112 rpm. para obtener  
15 un lodo tixotrópico. A 1500 gramos del lodo tixotró-  
pico se añadieron 63,7 gramos de un concentrado con  
40% de Pt de ácido cloroplatínico disuelto en 33,0  
ml de agua desionizada, y se agregaron 26,0 ml  
más de agua resionizada para producir un lodo que  
20 tenía un contenido de sólidos con 5% de Pt y 95%  
de alúmina. Se calculó que los sólidos constituían  
31,4% del lodo.

Un bloque de tipo ondulado de alfa-alúmi-  
na tal como se define anteriormente y de aproxima-  
25 damente 150 mm por 100 mm por 75 mm de longitud de



paso y que tenía siete ondulaciones por 25 milímetros lineales a través de la cara con una longitud de lado de 150 milímetros, pesaba 865 gramos. El bloque estaba hecho de alfa-alúmina esencialmente cristalina que tenía típicamente un área 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 5% del volumen de poros se encuentra en forma de poros superiores a 20.000 A y menos de 2% del volumen de poros se encuentra en forma de poros menores de 2000 A. El bloque fue sumergido en agua desionizada durante una hora para llenar con agua los poros del bloque. Luego el bloque fue escurrido, sometido a insuflación, utilizando una pistola de aire a alta presión, en el transcurso de medio hasta un minuto. El bloque sometido a insuflación fue luego pesado con el fin de determinar el "volumen de poros y agua" y se encontró que pesaba 1028 gramos, dando al bloque un volumen de poros de aproximadamente 163 mililitros. Luego el bloque ondulado fue sumergido en el lodo de alúmina que contenía platino anteriormente preparado durante aproximadamente un minuto, al tiempo que se agitaban el bloque y el lodo de tal manera que el lodo tendía a cubrir toda la superficie del bloque y sus ondulaciones trans-



versales. Después de agitar e insuflar suavemente para eliminar el lodo en exceso y asegurar pasos libres, el bloque fue pesado y se encontró que había ganado 152 gramos de peso.

5 Fue tratado con  $H_2S$  durante aproximadamente 15 minutos, luego secado en un horno de tiro forzado de aire a  $110^{\circ}C$  y mientras estaba moderadamente caliente, pesaba 934 g. Después de calentar el bloque durante una hora hasta llegar a  $500^{\circ}C$   
10 y mantener el bloque a  $500^{\circ}C$  durante una hora, fue enfriado en un desecador, y luego pesado. Se determinó que el bloque tenía una ganancia neta total de 60 gramos. Después de tratamiento adicional con una corriente de aire insuflado a través de los  
15 pasajes, se encontró que el bloque tenía una ganancia neta total de 66 gramos. Basado en estos descubrimientos, y conteniendo la composición del lodo 5% de Pt, se determinó que aproximadamente 3 g de Pt y 63 g de gamma alúmina fueron depositados  
20 sobre el bloque de alfa-alúmina. Finalmente, el bloque fue lavado a fondo con agua desionizada y luego secado en un horno de tiro forzado de aire.

#### Ejemplo II.

25 Se preparó una suspensión de alúmina al



10% a base de 7,90 kg de torta de filtración de  
alúmina hidratada (que contenía 2,156 kg de alúmi-  
na) y 13,3 litros de agua desionizada. El análisis  
de difracción de rayos X de la suspensión, secada  
5 a 110°C, manifestó la existencia de 1% de alúmina  
hidratada amorfa, 19% de boehmita, 40% de bayeri-  
ta, 33% de nordstrandita y 7% de gibbsita (80% de  
trihidratos).

Luego se preparó una solución acuosa al  
10 10% de  $H_2PtCl_6$  utilizando 284 g de un concentrado  
con 40% de Pt de  $H_2PtCl_6$  (equivalente a 113,5 gra-  
mos de Pt) y 850 ml de agua desionizada. La solución  
de  $H_2PtCl_6$  fue añadida lentamente a la suspensión,  
utilizando un embudo de goteo. La mezcla fue agita-  
15 da durante 15 minutos y se encontró que el pH era  
de 2,1. Después de agitar durante 10 minutos más,  
se hicieron pasar por dentro de la mezcla 52,2 li-  
tros de  $H_2S$  a una velocidad de 1.740 ml por minuto.  
Después de la adición de  $H_2S$ , la mezcla fue agitada  
20 durante media hora y se encontró que el pH era de  
1,1. Luego la mezcla fue agitada durante una hora  
y media adicionales y finalmente fue secada en tam-  
bor y calcinada durante seis horas a 340°C. El pro-  
ducto resultante, al efectuar el análisis de difrac-  
25 ción de rayos X, manifestó la existencia de 85% de

405949

30



gamma-alúmina, 15% de boehmita y nada de trihidra-  
tos.

5 Se preparó un lodo tixotrópico de la alú-  
mina impregnada con platino, calcinada, utilizando  
un método similar al descrito en el Ejemplo I, pero  
no se utilizó HCl. El análisis del lodo manifestó  
la existencia de 43,4% de sólidos a 110°C. El análi-  
sis por difracción de rayos X de una muestra seca-  
da a 110°C manifestó la existencia de 85% de gamma-  
10 alúmina, 15% de boehmita y nada de trihidratos.

Un bloque de alfa-alúmina impregnado o em-  
papado con agua del Ejemplo I fue sumergido en el  
lodo preparado de acuerdo con el método descrito en  
el Ejemplo I. Después del proceso de inmersión, el  
25 bloque junto con el lodo fueron secados en un horno  
de tiro forzado de aire a 110°C, fueron calcinados  
a 500°C, lavados a fondo con agua desionizada, y fi-  
nalmente secados a 110°C en un horno de tiro forza-  
do de aire. Se calculó que el bloque de catalizador  
20 tenía aproximadamente 2 g de platino y 45 g de gamma-  
alúmina depositados sobre él.

### Ejemplo III

25 28,3 gramos de negro de paladio fueron di-  
sueltos en 76 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. El Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

405949

30 SEP 1972

así formado fue añadido gota a gota a una solución que contenía 41,72 g de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  disueltos en 150 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , y 153 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado. El residuo resultante fue filtrado y lavado. El producto filtrado tenía un pH de 6,8-7,0.

Después de ser secados a 100-110°C, 10 g del residuo que contenía Pd fueron amasados con 10 g de alúmina secada en tambor, 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2 gotas de HCl concentrado. La alúmina era la misma alúmina calcinada a 340°C que se describió en el Ejemplo I anterior.

Un cilindro de alfa-alúmina humedecido con agua con un diámetro de aproximadamente 25 mm y una longitud de 50 mm fue sumergido en el lodo amasado a partir del residuo que contenía Pd y alúmina. El cilindro con Pd, Cr y alúmina depositados sobre él fue calentado a 360°C y mantenido a 360°C durante 1 hora. Aproximadamente 0,11 g de Pd y 0,16 g de gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$  fueron depositados sobre el cilindro de alfa-alúmina.

Los catalizadores preparados como en los ejemplos anteriores son apropiados para utilizarse en dispositivos de oxidación de gases de escape tales como descritos en las solicitudes serial número 256.856. (125-141 A) de C. D. Keith y T. Schreuders,

23.9.72

- 37 -

405949



y serial número 256.930 de C. D. Keith, T. Schreuders y D. L. Bair, ambas presentadas el 7 de febrero de 1.963.

5

- REIVINDICACIONES -

10

15 Los puntos de invención propia, no nueva pero no establecida, practicada ni divulgada en Es paña , que se presentan para que sean objeto de es ta Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

20 1.-Un procedimiento para preparar un catalizador que comprende formar una dispersión acu sa de óxido de metal refractario calcinado catalíticamente activo y de un compuesto de metal del grupo del platino, habiendo sido combinado dicho óxido  
25 de metal refractario en forma de una dispersión

23.9.72

- 38 -



acuosa con un compuesto de metal del grupo del platino soluble en agua, aplicar dicha dispersión formada a las superficies externas de un soporte refractario inerte químicamente y sustancialmente

5 inactivo catalíticamente, siendo dicho soporte un cuerpo unitario sólido que tiene una pluralidad de orificios no obstruidos a su través, y calcinar el soporte así recubierto para proporcionar al soporte una película de óxido de metal refractario catalíticamente activo que contiene cantidades catalíticamente eficaces de un metal del grupo del platino.

10 no.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en que el óxido de metal refractario catalíticamente activo es alúmina activada.

15

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, en que el metal del grupo del platino es platino.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en que la dispersión acuosa tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 15 a 50%.

20

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en que los orificios no obstruidos de dicho soporte refractario inerte están definidos por paredes refractarias inertes químicamente y sustan

25

*Re*

405949

30



72

cialmente inactivas químicamente con un espesor de aproximadamente 0,05 a 0,625 mm.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, en que el soporte es humedecido con agua antes de la aplicación de dicha dispersión.

10 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en que el óxido de metal refractario activo se obtiene por calcinación de alumina hidratada con predominio de la forma trihidratada, y dicha película tiene un espesor de aproximadamente 0,0025 a 0,125 mm.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en que el soporte inerte es alfa-alúmina.

15 9.- Un procedimiento para preparar un catalizador que comprende formar una dispersión acuosa de óxido de metal refractario catalíticamente activo finamente dividido, calcinado, y agua, proporcionar a dicha dispersión un compuesto de metal del grupo del platino, aplicar la mezcla resultante  
20 a las superficies externas de un soporte inerte químicamente, sustancialmente inactivo catalíticamente, siendo dicho soporte un cuerpo unitario sólido que tiene una pluralidad de orificios no obstruidos a su través, y calcinar el soporte así recubierto  
25 para proporcionar al soporte una película de dicho

23.9.72

- 40 -

Rey



óxido de metal refractario activo que contiene cantidades catalíticamente eficaces de un metal del grupo del platino.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 8, en que el óxido de metal refractario activo es alúmina activada.

11.- Procedimiento según la reivindicación 8, en que el metal del grupo del platino es platino.

10 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, en que la dispersión acuosa de compuesto de metal del grupo de platino y de óxido de metal refractario es puesta en contacto con sulfuro de hidrógeno antes de dicha aplicación con el fin de  
15 fijar el metal del grupo del platino sobre el óxido de metal refractario en forma del sulfuro.

20 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, en que el soporte tiene una proporción principal de material cristalino, un área específica total de al menos aproximadamente 0,08 metros cuadrados por gramo de dicho soporte, un volumen de poros accesibles de al menos aproximadamente 0,03 centímetros cúbicos por gramo de soporte, una  
25 distribución de macroporos tal que más de 95% del volumen de poros se encuentra en forma de poros que

Be

405949 30



5 tienen un diámetro superior a 2000 A y más de 5% del volumen de poros se encuentra en forma de poros que tienen un diámetro superior a 20000 A, y la película de óxido de metal refractario catalíticamente activo que contiene cantidades catalíticamente eficaces de un metal del grupo del platino tiene un área específica total de al menos aproximadamente 25 metros cuadrados por gramo de dicha película.

10 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, en que el compuesto de metal del grupo del platino es añadido a un hidrogel de alúmina y el cuerpo compuesto es calcinado a un estado catalíticamente activo y mezclado con agua para formar dicha dispersión acuosa.

15 15.- Procedimiento según la reivindicación 1, en que el metal del grupo del platino en dicha dispersión formada es fijado sobre dicho óxido de metal refractario.

20 16.- Un procedimiento para preparar un catalizador.

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

25

23.9.72

- 42 -

Rej

405949



Esta Memoria consta de cuarenta y tres ho-  
jas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 30 SET. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder *Arte*

23.9.72/RTA.-

- 43 -

*Rey*