



PATENTE DE INVENCION

406565

F.E. 3-5-75

Int. Cl. ^a B01J, F01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE MONOXIDO DE CARBONO Y
DE HIDROCARBUROS, PARTICULARMENTE DE LOS GASES DE ESCAPE
DE MOTORES DE COMBUSTION INTERNA"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitudes de Patentes Nº 28155 A/71, y
Nº 27097 A/72, depositadas en Italia en
2 de Septiembre de 1971 y
18 de Julio de 1972, respectivamente.

406565



La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación de monóxido de carbono y de hidrocarburos, particularmente de los gases de escape de motores de combustión interna.

5 Más particularmente se refiere la invención a un procedimiento basado en el empleo de composiciones catalíticas aptas para oxidar monóxido de carbono e hidrocarburos saturados e insaturados a CO_2 y H_2O , en combinación con motores de combustión interna de ciclos Diesel y Otto, así como a
10 la preparación de dichas composiciones catalíticas propiamente dichas.

Más concretamente todavía, la invención se refiere al procedimiento propiamente dicho de combustión completa de una mezcla que contenga monóxido de carbono y residuos que
15 contengan carbono parcialmente quemado, o también hidrocarburos apenas quemados, mediante la conversión de los mismos en dióxido de carbono y agua, empleándose para ello determinadas composiciones catalíticas.

El problema de la oxidación del monóxido de carbono
20 se presenta en múltiples campos de la industria química. Por consiguiente, desde hace algún tiempo han venido estudiándose soluciones más o menos válidas para este tipo de reacción.

Recientemente, el problema ha vuelto a cobrar actualidad desde el punto de vista de la contaminación. En algunos
25 casos particulares este aspecto es preocupante. En efecto, si se considera que en el caso de los motores de combustión interna se producen gases de escape que contienen



406565

monóxido de carbono, el cual puede constituir, debido a un funcionamiento prolongado de los motores y debido al gran número existente de los mismos, una parte considerable del monóxido de carbono descargado a la atmósfera,

5 resulta posible hacerse una idea de la peligrosa situación tanto para la humanidad como para el ambiente. Esta situación va empeorando progresivamente. Según un cálculo estimado, llevado a cabo recientemente en los EE.UU., solamente en la zona de los Angeles se descargan cada día a la atmósfera

10 2500 toneladas de productos orgánicos, 8000 toneladas de monóxido de carbono y 700 toneladas de óxido de nitrógeno; el 70 % de dichas sustancias orgánicas, el 50 % de los óxidos de nitrógeno y prácticamente el 100 % del monóxido de carbono proceden de los tubos de escape de los motores

15 de combustión interna de los automóviles. En todo caso, es seguro que la presente situación va empeorando progresivamente hasta alcanzar puntos críticos dramáticos, y la alarma queda ampliamente justificada en vista de los daños causados por todas estas sustancias que se hallan directa

20 o indirectamente presentes en los gases de escape de los automóviles. Entre estos gases, el más peligroso a causa de su toxicidad es sin lugar a duda el monóxido de carbono: 4000 ppm en la atmósfera son suficientes para producir la muerte de una persona en menos de una hora.

25 Los hidrocarburos, en combinación con los óxidos de nitrógeno, son los responsables de la formación de la neblina fotoquímica o "smog" que se forma durante el día en las zonas metropolitanas con ventilación natural pobre; los

406565



daños originados por este tipo particular de niebla resul-
tan apreciables en ciertos tipos de cultivos, ejerciendo
además una acción dañina sobre los seres humanos al produ-
cirles inflamaciones de los ojos y de las vías respirato-
5 rias.

Se ha llevado a cabo una amplia investigación respecto
al mecanismo de formación de esta niebla y ya se ha podido
comprobar que el mecanismo primario consiste en la foto-
disociación del dióxido de nitrógeno (NO_2) con la formación
10 de óxido nítrico (NO) y de oxígeno atómico (O). Estos últi-
mos reaccionan con los productos de combustión parcial de
los hidrocarburos presentes en la atmósfera, dando lugar a
peroxiacilnitratos y O_3 , los cuales ejercen una fuerte ac-
ción tóxica sobre los vegetales y al mismo tiempo una ac-
15 ción inflamatoria.

A fin de limitar la concentración de todas estas sus-
tancias en la atmósfera e intervenir luego directamente en
la fuente principal de contaminación, todas aquellas indus-
trias con un interés directo o indirecto en el tipo de solu-
20 ción del problema han enfocado su atención sobre esta cues-
tión.

Las investigaciones que a tal fin se han llevado a
cabo en los últimos veinte años, se han desarrollado en
cuatro direcciones:

- 25
1. Post-combustión homogénea
 2. Convertidores catalíticos
 3. Modificaciones de los sistemas de alimentación
y encendido

30 AGO 1972



406565

4. Modificaciones de los motores en combinación con la composición de las gasolinas.

Ha quedado ya confirmado, por una larga práctica experimental, que aunque mediante la intervención en los sistemas de alimentación y de encendido, así como en las gasolinas, es posible lograr un éxito parcial en la reducción de la emisión, solamente a través de los sistemas de post-combustión, tanto homogénea como catalítica, pueden obtenerse límites aceptables y, particularmente, solamente mediante convertidores catalíticos apropiados pueden alcanzarse los límites de emisión establecidos, previstos para 1980 por la legislación de los EE.UU.

El empleo de convertidores catalíticos apropiados parece constituir una solución particularmente ventajosa para la purificación de los gases de escape de los motores de combustión interna: en efecto, el dispositivo necesario para la solución del problema presenta unas dimensiones muy reducidas, es de bajo coste, puede operar en cualquier condición de funcionamiento del motor, desde un bajo número de revoluciones y cuando el motor está frío hasta un elevado número de revoluciones y cuando el motor está caliente, en condiciones mixtas y muy diversas.

De todos modos debe tenerse en cuenta que los convertidores catalíticos son barridos por los gases de escape calientes en condiciones muy variables, según se ha indicado más arriba, tanto desde un punto de vista físico, por ejemplo bajo el punto de vista térmico, como desde el punto de vista de las composiciones de las mezclas, en las que los

406565

30



componentes pueden variar cualitativa y cuantitativamente.

Además del monóxido de carbono se hallan también presentes, en ciertas cantidades, hidrocarburos y otros productos orgánicos, por lo cual los catalizadores deben ser de tal naturaleza que aseguren que también estos compuestos sean oxidados al máximo a dióxido de carbono y agua, con la finalidad de disminuir eficazmente las cantidades de los mismos descargadas a la atmósfera.

Lo antedicho da una idea suficiente de la extrema dificultad de obtener composiciones catalíticas activas en condiciones operativas tan diversas y difíciles. Por otra parte, incluso aunque estas composiciones pudieran realmente obtenerse, el uso práctico de las mismas quedaría todavía condicionado por el hecho de que deben presentar elevadas propiedades mecánicas, además de las catalíticas, ya que desde el punto de vista de su coste, la duración de las mismas supone un factor de peso; si las buenas propiedades catalíticas y mecánicas durasen solamente un corto tiempo, el muy frecuente intercambio resultante se traduciría en gastos de funcionamiento excesivos.

En la técnica se han propuesto numerosas soluciones a este problema, pero ninguna de ellas ha llegado a realizarse en la práctica.

En la técnica conocida se propone, en efecto, esencialmente el empleo de los metales nobles, tales como platino, o, en alternativa, de numerosas mezclas de óxidos de diferentes metales.

Mientras que el empleo del platino está justificado

406565

30 A GO 1972



principalmente por la gran actividad de este metal con respecto a las reacciones de oxidación, esta ventaja queda contrarrestada por la gran sensibilidad del platino a los venenos, por su elevado coste, por la necesidad de recuperarlo de los catalizadores exhaustos y por la necesidad de poder disponer de grandes cantidades del mismo para un uso generalizado en los automóviles, que son los que contribuyen principalmente a la contaminación atmosférica. El problema consiste por tanto en decidir sobre la posibilidad práctica de utilizar este metal y en establecer si realmente, sopesando los pros y los contras, el resultado es o no positivo.

Alternativamente, se han efectuado investigaciones en el campo de mezclas de óxidos diferentes del platino, los cuales no requieren ser recuperados y no presentan esencialmente problema alguno de coste; éstos son menos sensibles a los venenos que el platino, aunque su rendimiento no es siempre igual al de los catalizadores de platino.

También para este tipo de catalizadores ha resultado difícil hasta ahora encontrar soluciones que permitieran el uso de los mismos en condiciones económicamente aceptables. Por otra parte, las composiciones catalíticas potencialmente más prometedoras, deberían estar constituidas justamente por mezclas de óxidos. Por esta razón, numerosas patentes tienen por objeto un sinnúmero de combinaciones de óxidos, como parte activa, soportados generalmente en soportes conocidos.

De las Patentes norteamericanas Nos. 3.272.769,

406565

30



3.230.182, 3.230.034, 3.202.618 y también de las Patentes británicas Nos. 986.934 y 1.136.021 y de la Patente francesa Nº 1.466.134, se desprenden numerosas combinaciones de óxidos metálicos que actúan como parte activa, generalmente convenientemente soportados en gama-alúmina y también sometidos a un tratamiento adecuado.

La profusión de literatura existente en este campo se debe, además de a las numerosas posibilidades de combinaciones obtenibles mediante los diferentes óxidos, también a la extrema dificultad de obtener catalizadores que presenten simultáneamente una elevada actividad catalítica y óptimas propiedades mecánicas, constantes en el tiempo, siendo bien sabido que numerosos factores pueden afectar a los catalizadores, tales como las proporciones de los componentes, el método de preparación del catalizador, la naturaleza del soporte, el tratamiento al cual han sido sometidos durante su preparación, etc. En este sentido, las composiciones conocidas en la técnica no proporcionan, a veces por un motivo y a veces por otro, simultáneamente todas las características requeridas.

Ahora se han descubierto ciertas composiciones catalíticas que cumplen simultánea y completamente todas las exigencias requeridas.

En efecto, se han descubierto composiciones que presentan características óptimas en la reacción de oxidación del monóxido de carbono y de los hidrocarburos, particularmente cuando son empleadas para la oxidación de los gases de escape de los motores de combustión interna; también se

406565



ha descubierto un soporte capaz de conferir a tales composiciones catalíticas propiedades mecánicas óptimas, y también se ha descubierto un tratamiento del soporte antes de la unión del mismo a la composición catalítica, de modo que el resultado final consiste en la obtención de un catalizador, de bajo coste, el cual garantiza, en el caso particular de los gases de escape de los motores, también una elevada oxidación del monóxido de carbono y de los hidrocarburos, constante en las diferentes condiciones de funcionamiento del propio motor y en el transcurso del tiempo. Debe también tenerse en cuenta que la oxidación de los gases de escape representa un caso particular, que se produce en condiciones generalmente apenas susceptibles de ser controladas, de la oxidación de gases, generalmente cuando éstos contienen productos parcialmente quemados, tales como monóxido de carbono.

Así pues aunque, con la finalidad de emplear los gases de escape, la forma de realización preferente de la invención queda representada por el empleo de catalizadores soportados en un soporte pretratado, en otros casos, por el contrario, pueden emplearse catalizadores soportados pero sin tratamiento previo, o incluso únicamente los oxicompuestos metálicos, catalíticamente activos, sin el soporte.

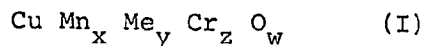
Por consiguiente, la presente invención no debe considerarse limitada solamente a la oxidación de los gases de escape, aunque dicha oxidación represente actualmente su aspecto más interesante.

Las composiciones catalíticas (parte activa) empleadas

406565



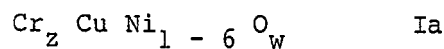
en el procedimiento según la invención corresponden a la siguiente fórmula general:



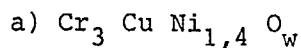
en la que Cu es cobre, Mn es manganeso, Me es un metal del grupo VIII, elegido entre níquel y cobalto, Cr es cromo, O es oxígeno; mientras que x es un número entre 1 y 2, ambos inclusive, o también cero cuando Me sea níquel y siempre que y y z sean diferentes de cero; y es un número entre 1 y 6, ambos inclusive, o también cero siempre que x y z sean diferentes de cero; z es un número hasta 3, preferiblemente 3, o también cero cuando Me sea cobalto y siempre que x e y sean diferentes de cero; w es el índice del oxígeno para saturar las valencias de los metales teniendo en cuenta los índices presentes en la fórmula.

La fórmula arriba indicada comprende mezclas ternarias, en el sentido de que éstas pueden considerarse como constituidas por tres óxidos diferentes, presentes en relaciones diferentes pero bien determinadas entre sí.

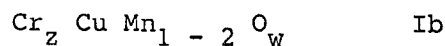
En el caso de que x sea cero, en la composición estarán presentes cromo, cobre y níquel según la fórmula (derivada de I):



siendo un compuesto característico:



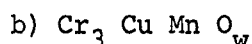
En el caso de que y sea cero, la fórmula I se convertirá en:



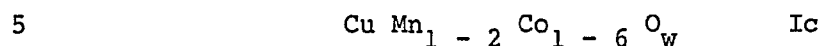
406565



siendo un compuesto característico:



En el caso de que z sea cero, la fórmula I se convertirá en:



En dicha fórmula Ic están comprendidos todos los compuestos del área a b c d del diagrama ternario de la Fig. 1, en el que los vértices A B C representan, respectivamente, 100 % de átomos de Co, 100 % de átomos de Cu y 100 % de átomos de Mn. Siempre en relación con la Fig. 1:

en a se representa la composición $\text{Mn}_{2,3} \text{Co}_{6,5} \text{Cu}_{1,2}$

en b se representa la composición $\text{Mn}_{1,8} \text{Co}_{6,5} \text{Cu}_{1,7}$

en c se representa la composición $\text{Mn}_{3,5} \text{Co}_{3,5} \text{Cu}_3$

en d se representa la composición $\text{Mn}_4 \text{Co}_{3,5} \text{Cu}_{2,5}$

15 Según puede apreciarse, la zona que representa composiciones activas útiles es muy restringida con respecto a la de todas las composiciones posibles.

Todas las composiciones empleadas en el procedimiento de la invención presentan una considerable actividad en la oxidación del monóxido de carbono, incluso en presencia de hidrocarburos, y en un amplio campo de condiciones operativas (temperaturas, presión). En particular, las composiciones citadas son capaces de iniciar la oxidación de Co ya a 45°C y a una GHSV (velocidad espacial horaria gaseosa) de 27.000 horas⁻¹, y presentan una estabilidad térmica y mecánica suficiente para su utilización práctica en los silenciadores de escape catalíticos.

406565

30 AGO 1972



Las composiciones pueden considerarse tanto mezclas de óxidos como compuestos oxigenados de tipo salino o también, finalmente, mezclas de óxidos y compuestos de tipo salino. La estructura cristalina de estos materiales no es conocida, pero parece ser extremadamente compleja, y resulta imposible, en el actual estado de la técnica, establecer una relación válida entre la estructura de estos materiales y sus propiedades catalíticas. Este extremo demuestra la originalidad de la presente invención.

10 La preparación de las composiciones catalíticas de la fórmula I no presenta en sí dificultad alguna y puede realizarse de acuerdo con cualquier método conocido. En una forma de realización particular de la invención se emplean, como productos de partida, compuestos solubles en el mismo medio en el que sean introducidos, disolviéndose cantidades de los mismos en tales proporciones que garanticen su presencia en el producto final exactamente en las proporciones de la mencionada fórmula I. La solución así obtenida se somete a un tratamiento tal que todo el disolvente resulte
15 extraído, dejando un residuo sólido; éste es tratado finalmente de tal modo que únicamente permanezcan en el producto final los metales que deban estar presentes en la parte activa y el oxígeno vinculado a los mismos, separándose por tanto todos los elementos que no aparezcan en la fórmula I.

25 El disolvente más apropiado es el agua, y al utilizarse este medio, los compuestos de los metales deben seleccionarse entre aquellos que son solubles en agua. Esta selección no representa problema alguno. Así pues, en el caso del cromo

406565

30



es posible recurrir a cualquier sal soluble, por ejemplo el acetato o el nitrato, y lo propio cabe decir para el cobalto, el níquel, el manganeso y el cobre, los cuales pueden introducirse durante la reacción, por ejemplo en
5 forma de nitratos, acetatos, etc.

Por lo que respecta al tratamiento de la solución que comprende todos los compuestos metálicos que deban formar la parte activa, tampoco en este caso existe problema alguno, ya que en la técnica conocida se ofrecen diversas solucio-
10 ciones, Así pues, es posible recurrir a un tratamiento térmico para el secado de la solución. Cuando dicha solución consiste en una solución acuosa, es suficiente mantenerla a 80-120°C durante el tiempo necesario para extraer el agua o para pulverizarla en un pulverizador apropiado,
15 obteniéndose el producto seco en forma de polvo. También el siguiente tratamiento puede estar constituido por un tratamiento térmico, destinado a asegurar la presencia, en el compuesto final, de únicamente los metales y el oxígeno vinculado a los mismos, separándose todos los demás
20 elementos no deseados. En este caso es suficiente calcinar el residuo sólido a una temperatura de aproximadamente 500°C. El tiempo requerido para este último tratamiento puede estar comprendido entre límites muy amplios, pero un tiempo de aproximadamente 2 horas suele ser suficiente.

25 Es evidente que mediante variación del disolvente o de los compuestos de partida de los metales, puede variar correspondientemente el tratamiento destinado a la obtención de la parte activa, pero ello puede llevarse a cabo

406565



según los métodos convencionales.

Cuando no se utilice la parte activa como tal, sino que resulte deseable recurrir a un soporte, lo cual es muchas veces necesario, se efectuará la impregnación del soporte después de la preparación de una solución única, efectuándose posteriormente las operaciones de secado y de calcinación.

Por lo que respecta a los soportes para las composiciones catalíticas empleadas en el procedimiento de la invención, no todos los compuestos conocidos por su empleo como soportes pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención. El soporte empleado según la invención, el cual ha de ser sometido a impregnación con la única solución de la parte activa, debe poseer una elevada estabilidad mecánica, una baja densidad, una gran superficie específica y una elevada estabilidad térmica; preferentemente, la configuración geométrica del mismo debe ser esferoidal, ya que en este caso la fricción superficial de las partículas queda reducida a un mínimo.

Los soportes esferoidales basados en sílice, sílice-alúmina y en alúmina conteniendo cantidades variables de otros elementos, cumplen estas condiciones.

Un tipo de material que ha resultado ser particularmente útil para actuar de soporte de las composiciones de la fórmula I es el descrito y reivindicado en la Patente norteamericana Nº 3.416.888, constituido por gama-alúmina con una gran superficie específica.

El método de preparación del soporte de las composi-

406565

30 AGO 1972



ciones catalíticas empleadas en el procedimiento de la presente invención es esencialmente el mismo que el descrito en dicha Patente norteamericana No 3.416.888.

Sin embargo, ciertas medidas especiales permiten
5 mejorar a veces algunas propiedades del producto final, según cual sea su utilización particular.

El citado método de preparación consiste en preparar una mezcla de acetato amónico, clorohidróxido de aluminio y materiales gelificantes apropiados, y hacer gotear dicha
10 solución, mantenida a -5°C , en una columna conteniendo un líquido inmiscible con la misma (por ejemplo aceite) mantenido a su vez a una temperatura de 90°C , en recuperar del fondo de la columna las partículas esferoidales de gel de alúmina formadas y en someterlas a un tratamiento con
15 amoníaco gaseoso a 90°C durante varias horas, a un lavado con agua amoniacal con un pH 9 - 11 a 90°C , durante un período de tiempo de 1 hora a 5 horas, y a una cristalización controlada, siempre en agua amoniacal con un pH 9 - 11
y a 90°C , obteniéndose finalmente partículas esferoidales
20 de alfa-monohidrato, las cuales son secadas en una estufa y calcinadas para la obtención de gama-alúmina con gran superficie específica. Particular cuidado debe prestarse al control tanto de las temperaturas a las que se efectúan las operaciones de lavado y de cristalización como al pH
25 de la solución amoniacal empleada, así como al tiempo de cristalización.

Las mejores propiedades mecánicas de la alúmina esferoidal con reducida gravedad específica se obtienen selec-

406565



cionando valores apropiados de los parámetros arriba mencionados.

Otra mejora de las características térmicas de tales materiales puede obtenerse mediante la adición, del modo más conveniente, de elementos estabilizados tales como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.

Para la preparación de los catalizadores soportados se trata el soporte con la solución única, en la que los compuestos de los metales están presentes en las proporciones correspondientes a la fórmula I, luego se seca completamente y a continuación se calcina a una temperatura inferior a la temperatura de sinterización del soporte propiamente dicho, preferentemente entre 500 y 800°C. Cuando las composiciones catalíticas van soportadas, suele presentarse a menudo una disminución de la actividad catalítica con respecto a la del catalizador no soportado, la cual, aunque en algunos casos no afecta a la posibilidad de utilización, en otros casos resulta, por el contrario, perjudicial.

Se ha descubierto ahora que resulta posible mantener esencialmente las características óptimas de las composiciones catalíticas, empleadas en el procedimiento según la invención, también durante la preparación de catalizadores soportados, cuando los soportes se someten a un tratamiento particular de pre-impregnación.

Esta etapa de pre-impregnación influye prácticamente sobre la actividad y la estabilidad del catalizador. Consiste en pre-impregnar el soporte con una solución de compues-

406565



tos solubles de metales bivalentes o de cromo.

Como metales bivalentes preferentes pueden mencionarse el cobre del grupo I, el manganeso del grupo VII, el níquel y el cobalto del grupo VIII.

5 Resulta también preferible que la pre-impregnación se lleve a cabo con soluciones de compuestos de cobre, níquel, manganeso y cromo, cuando las partes activas correspondan a las fórmulas Ia y Ib, mientras que para las fórmulas Ic es preferible efectuar la pre-impregnación con
10 compuestos de cobalto y cobre. La pre-impregnación es una operación de fácil realización, la cual se lleva a cabo mediante las técnicas convencionales y se ilustrará en los ejemplos. Después de la etapa de pre-impregnación sigue la etapa de impregnación propiamente dicha, cuya
15 finalidad consiste en depositar la parte activa sobre el soporte descrito más arriba.

Resulta evidente aquí que la invención puede referirse al empleo de las composiciones catalíticas solas (partes activas) con óptimas propiedades catalíticas,
20 así como al empleo de estas composiciones catalíticas, combinadas con el soporte arriba descrito, a fin de proporcionar catalizadores soportados con buenas propiedades catalíticas y óptimas propiedades mecánicas, y también al empleo de composiciones catalíticas combinadas con el soporte
25 definido, pero pre-impregnado, obteniéndose en este último caso buenas propiedades catalíticas y mecánicas.

La actividad catalítica de las composiciones catalíticas empleadas en el procedimiento según la invención puede

406565

30 160 1972



evaluarse tanto en el laboratorio como mediante automóviles. En cualquier caso puede observarse que dichas composiciones tienen la propiedad de mantener constante su actividad en el tiempo sin que se produzca en modo alguno cualquier empeoramiento de sus buenas propiedades físicas.

Algunos catalizadores destinados a ensayos en automóviles, derivados de las primeras composiciones preparadas según la invención, se descargan periódicamente de los automóviles para someterlos a un análisis de control: estos catalizadores continúan mostrando las mismas características iniciales. Los catalizadores vuelven a colocarse en los automóviles y se continúan los ensayos. En lo que respecta a la evaluación de las características, resulta de interés lo que sigue.

En los ensayos de laboratorio se emplea un microrreactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interior de 9 mm y una longitud de 320 mm; al reactor se alimenta 1 cc de catalizador con una granulometría de 40 - 100 mallas (ASTM), el cual se coloca en la parte final del reactor; la parte inicial del mismo se rellena con gránulos de cuarzo y representa la zona de precalentamiento de los gases. El reactor se introduce en una estufa eléctrica adaptada para que se caliente solamente la zona del reactor rellena con cuarzo, la cual se halla por encima del catalizador.

Mediante un termopar móvil es posible medir la temperatura en cualquier punto del lecho catalítico y de la zona de precalentamiento. El microrreactor es alimentado con mezclas sintéticas constituidas por CO, CO₂, N₂, O₂ y

406565



C_4H_{10} , en concentraciones aproximadamente iguales a las que es posible encontrar en los gases de escape de vehículos con motores de combustión interna. Una válvula de muestreo permite extraer gases que entren en el reactor y
5 que salgan del mismo y enviarlos al sistema de análisis constituido por un par de analizadores por cromatografía en fase gaseosa, con filamentos y llama, que permiten la separación y la determinación de las sustancias en cuestión. El CO, el CO_2 , el N_2 y el O_2 se separan en columnas de gel
10 de sílice y tamices moleculares de 5A, dispuestos en serie en un analizador por cromatografía en fase gaseosa de filamento; el C_4H_{10} se analiza mediante un detector de ionización por llama. Mediante la variación de la composición de los gases de salida con respecto a la de los gases de
15 entrada se obtienen los valores de conversión del CO y del C_4H_{10} a CO_2 y H_2O . El gas es enviado al catalizador a una velocidad espacial de $27.000\ h^{-1}$, a una presión prácticamente equivalente a la presión atmosférica. Una mezcla gaseosa típica empleada para los ensayos catalíticos pre-
20 senta la siguiente composición en volumen:

	CO	3 %
	CO_2	15 %
	O_2	2,5 %
	$C_4 H_{10}$	700 ppm
25	N_2	balance

Para la determinación de los niveles de emisión medidos a la salida de los silenciadores de escape catalíticos dispuestos en automóviles, se emplean los procedimientos,

406565

30 A 30-1972



aparatos de muestreo y análisis de gases según las normas
estadounidenses, descritos en detalle en "Control of
Air Pollution from new motor vehicles and new motor vehicles
engines" editado en el Registro Federal de los EE.UU.,
5 volumen 33 Nº 108, Junio 1968, parte II.

En la práctica, el automóvil debe realizar un ciclo
de funcionamiento que simule varias velocidades, acelera-
ciones y deceleraciones; el ciclo está normalizado y corres-
ponde al "1971 U.S.A. cycle" (ciclo de 7 modalidades).

10 Durante la realización de este ciclo se miden los valores
de emisión, mediante los cuales se determinan, a través de
una conversión apropiada, los valores finales de hidrocar-
buros no quemados y de monóxido de carbono emitidos durante
la fase de escape.

15 Análogamente se opera durante la realización del
"Europa cycle" (W/Trans/WP 29 - Texto aprobado en la reunión
WP 29 de Ginebra del 17 - 21 de Marzo de 1969: "Prescriptions
uniformes à l'homologation des véhicules et équipes des
moteurs à allumage comandé en ce qui concerne les émissions
20 des gas polluants par les moteurs").

El procedimiento de oxidación según la presente inven-
ción consiste simplemente en alimentar mezclas que contengan
monóxido de carbono en cualquier proporción y/u otros com-
puestos, tales como por ejemplo hidrocarburos, conjunta-
25 mente con un agente oxidante (por ejemplo oxígeno o aire)
a un catalizador (soportado en un soporte pre-impregnado,
o también no soportado) del tipo descrito más arriba.

Un caso particular de considerable interés práctico,

406565

30



pero no limitativo en modo alguno de la invención, consiste en el citado más arriba en relación con la alimentación de los gases de escape de motores de combustión interna a una zona catalítica (silenciador de escape) en la que
5 estén presentes los catalizadores según la invención, en forma soportada o no soportada.

A este fin pueden emplearse para la alimentación del motor diversos tipos de gasolinas, con diferente poder antidetonante (caracterizado comercialmente por el número
10 de octanos) y conteniendo o no aditivos basados en plomo, particularmente plomo tetraetilo y/o plomo tetrametilo. El empleo de gasolinas que no contengan aditivos basados en plomo es preferible, debido a que los aditivos de plomo dan
15 de plomo que se depositan sobre el catalizador y a la larga pueden ser perjudiciales para la actividad del mismo.

Todos estos inconvenientes pueden eliminarse mediante empleo de gasolinas exentas de plomo. Sin embargo, los catalizadores empleados en el procedimiento según la presente
20 invención pueden utilizarse también en combinación con gasolinas que contengan aditivos de plomo, y particularmente en combinación con gasolinas de formulación adecuada en las que las cantidades en peso de aditivos de plomo pueden ser inferiores a los niveles actuales de 0,6 - 0,8 cc de TEL/l
25 (tetraetil plomo/litro).

El procedimiento de oxidación de los gases de escape de automóviles se ilustra en detalle en la presente descripción, pero es evidente que la invención tiene un alcance

406565

30 AGO 1972



más amplio.

En efecto, la posibilidad que ofrece de obtener resultados particularmente eficaces en condiciones de trabajo tan severas y drásticas como es el caso de los gases de escape de motores de combustión, da una idea de las posibilidades que puede ofrecer en condiciones de más fácil control de los factores en el campo general de la oxidación, aunque es lógico que será necesario tener en cuenta en cada caso distintas particularidades o variaciones, a fin de adaptar el objeto de la presente invención a las diferentes situaciones.

Los siguientes ejemplos están destinados a una mejor ilustración de la invención, sin limitarla en modo alguno.

EJEMPLO 1

Se preparó un catalizador basado en únicamente oxidocompuestos activos, según el siguiente procedimiento:

46,8 g de una solución de 50 % $Mn(NO_3)_2$ se añadieron a otra solución que contenía, disueltos en 200 cc de H_2O ,

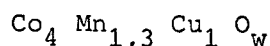
24,2 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$, y

116,4 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$.

Se obtuvo una solución única que se secó completamente mediante calentamiento hasta $120^\circ C$.

Después de la eliminación de los vapores nitrosos a $250 - 300^\circ C$, se calcinó el material sólido resultante a $500^\circ C$ durante 2 horas.

Se obtuvo un catalizador de la siguiente fórmula:



30 460 972

406565

1 cc de este catalizador, con una granulometría comprendida entre 40 y 100 mallas ASTM, se introdujo en un microrreactor de flujo integral, alimentado a una velocidad espacial de 27.000 GHSV con una mezcla que contenía en 5 volumen:

	CO	2 %
	O ₂	2 %
	C ₄ H ₁₀	1000 ppm
	CO ₂	18 %
10	N ₂	balance

Los resultados del catalizador se resumen en la siguiente tabla:

	Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor	% CO convertido	% C ₄ H ₁₀ convertido
		a)	b)
	45°C	45	15,1
15	51°C	100	27,1
	65°C	100	37,8
	93°C	100	60,6

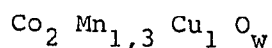
a)
$$\frac{\% \text{ CO alimentado} - \% \text{ CO residual}}{\% \text{ CO alimentado}} \times 100$$

20 b)
$$\frac{\% \text{ C}_4\text{H}_{10} \text{ alimentado} - \% \text{ C}_4\text{H}_{10} \text{ residual}}{\% \text{ C}_4\text{H}_{10} \text{ alimentado}} \times 100$$

EJEMPLO 2

De acuerdo con el método de preparación ilustrado en el ejemplo 1 se preparó un catalizador basado en únicamente 25 oxicompuestos activos, con una fórmula correspondiente a:

406565



1 cc de este catalizador, con una granulometría comprendida entre 40 y 100 mallas ASTM, se introdujo en un microrreactor de flujo integral, alimentado a una velocidad espacial de 27.000 GHSV con una mezcla que contenía en volumen:

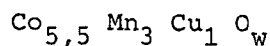
	CO	3,5 %
	O ₂	3 %
	C ₄ H ₁₀	800 ppm
10	CO ₂	15 %
	N ₂	balance

Los resultados de este catalizador se resumen en la siguiente tabla:

	<u>Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor</u>	<u>% CO convertido</u>	<u>% C₄H₁₀ convertido</u>
15	42°C	98,2	0,8
	59°C	100	28,3
	153°C	100	78,9

EJEMPLO 3

20 Siguiendo el procedimiento convencional se preparó un catalizador basado en únicamente oxicompuestos, con una fórmula correspondiente a



25 1 cc de este catalizador, con una granulometría comprendida entre 40 y 100 mallas ASTM, se introdujo en un microrreactor de flujo integral, alimentado a una velocidad espacial de 27.000 GHSV con una mezcla gaseosa que contenía

406565



en volumen:

	CO	3 %
	O ₂	2,5 %
	C ₄ H ₁₀	700 ppm
5	CO ₂	15 %
	N ₂	balance

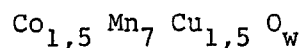
Los resultados de este catalizador se resumen en la siguiente tabla:

	Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor	% CO convertido	% C ₄ H ₁₀ convertido
10	74°C	7,1	0
	80°C	98,1	33,1
	94°C	100	45,1

Este ejemplo demuestra que las fórmulas seleccionadas fuera de la zona comprendida entre los límites definidos en la presente descripción, del sistema ternario Co - Mn - Cu, poseen una actividad catalítica menos elevada.

EJEMPLO 4

Siempre de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1, se preparó un catalizador basado en únicamente oxidos compuestos puros, con una fórmula correspondiente a



1 cc de este catalizador, con una granulometría comprendida entre 40 y 100 mallas ASTM, se introdujo en un microrreactor de flujo integral, alimentado a una velocidad espacial de 27.000 GHSV con una mezcla gaseosa que contenía en volumen:

406565



	CO	3 %
	O ₂	2,5 %
	C ₄ H ₁₀	700 ppm
	CO ₂	15 %
5	N ₂	balance

Los resultados de este catalizador se resumen en la siguiente tabla:

	<u>Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor</u>	<u>% CO convertido</u>	<u>% C₄H₁₀ convertido</u>
	110°C	20,1	1,3
10	120°C	100	39,1
	147°C	100	58

También este ejemplo demuestra que las fórmulas seleccionadas fuera de la zona comprendida entre los límites definidos en la presente descripción, del sistema ternario Co - Mn - Cu, poseen una actividad catalítica menos elevada.

EJEMPLO 5

Se utilizó un gama - Al₂O₃ esferoidal con elevada superficie específica y una porosidad comprendida entre 0,8 y 0,9 cc/g, con alta resistencia a la abrasión, obtenido según el procedimiento descrito en la Patente norteamericana No 3.416.888.

Las partículas de alúmina esferoidal, con un diámetro de 2,5 - 3 mm, se impregnaron con una solución única conteniendo sales de Co, Mn y Cu, de acuerdo con el siguiente procedimiento: 800 g de gama - Al₂O₃ se mantuvieron bajo

406565



vacío durante media hora y luego se les añadió una solución obtenida mediante disolución de:

426 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

340 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

5 en 1000 g de una solución de 50 % $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ adicionado con 200 cc de H_2O .

Después de que la solución fue completamente absorbida por el gama - Al_2O_3 , se secó el material a 120°C durante 12 horas y luego se calcinó en una atmósfera de aire a
10 500°C durante 2 horas. Se obtuvo un catalizador que contenía aproximadamente un 23 % en peso de óxidos de Co, Mn y Cu (la proporción atómica de los elementos era: $\text{Mn}_2 \text{Cu}_1 \text{Co}_1$).

1 cc del catalizador así obtenido se introdujo en un microrreactor de flujo integral, alimentado a una velocidad
15 espacial de 27.000 GHSV con una mezcla gaseosa que contenía en volumen:

	CO	4 %
	O_2	3,5 %
	C_4H_{10}	700 ppm
20	CO_2	15 %
	N_2	balance

Los resultados del catalizador se resumen en la siguiente tabla:

	Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor	% CO convertido	% C_4H_{10} convertido
25	156°C	44,2	0
	162°C	93,6	5,8

406565



184°C	100	13,6
248°C	100	53,5

EJEMPLO 6

Utilizando el gama - Al_2O_3 descrito más arriba, se preparó un catalizador de acuerdo con el siguiente método:

1000 g de gama - Al_2O_3 esferoidal se mantuvieron bajo vacío durante media hora, y después se añadió una solución obtenida mediante disolución de:

	966 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
10	200 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
	391,5 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ en solución en un 50 % adicionado con 400 cc de H_2O

Después de que la solución fue completamente absorbida por el gama - Al_2O_3 se dejó secar a 120°C durante 12 horas, luego se calcinó en una atmósfera de aire durante 2 horas.

15 Se obtuvo un catalizador que contenía aproximadamente un 28 % en peso de óxidos de Co, Mn y Cu (siendo la proporción atómica de $\text{Co}_4 \text{Cu}_1 \text{Mn}_{1,3}$).

1 cc del catalizador así preparado se introdujo en un microrreactor de flujo integral, alimentado a una velocidad espacial de 27.000 GHSV con una mezcla gaseosa que contenía en volumen:

	CO	2 %
	O_2	2,5 %
	C_4H_{10}	1100 ppm
25	CO_2	20 %
	N_2	balance

406565



Los resultados del catalizador se resumen en la siguiente tabla:

	<u>Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor</u>	<u>% CO convertido</u>	<u>% C₄H₁₀ convertido</u>
	148°C	52,2	2,1
5	166°C	97,1	7,6
	178°C	100	13,5
	220°C	100	24,3
	248°C	100	48,6

EJEMPLO 7

10 1000 g de gama - Al₂O₃ esferoidal se impregnaron con una solución conteniendo 483 g de Co (NO₃)₂ · 6 H₂O en 800 cc de H₂O. Después de secado a 150°C durante 12 horas se calcinó el catalizador a 700°C durante 2 horas. Después de enfriamiento a temperatura ambiente se impregnó con una
15 solución preparada mediante disolución de:

483 g de Co (NO₃)₂ · 6 H₂O

200 g de Cu (NO₃)₂ · 3 H₂O

391,5 g de Mn (NO₃)₂ en solución en un 50 %
adicionado con 400 cc de agua.

20 Después de que la solución fue completamente absorbida por el gama - Al₂O₃, se sometió a secado a 120°C durante 12 horas, y luego se calcinó a 500°C durante 2 horas.

Se obtuvo un catalizador conteniendo aproximadamente un 22 % en peso de óxidos de Co, Mn y Cu (siendo la proporción atómica entre los elementos Co₄ Cu₁ Mn_{1,3}).

25 1 cc del catalizador así preparado se introdujo en un

406565



microrreactor de flujo integral, alimentado a una velocidad espacial de 27.000 GHSV con una mezcla gaseosa que contenía en volumen:

	CO	2,5 %
5	O ₂	2 %
	CO ₂	20 %
	C ₄ H ₁₀	1000 ppm
	N ₂	balance

Los resultados del catalizador se resumen en la siguiente tabla:

Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor	% CO convertido	% C ₄ H ₁₀ convertido
135°C	12,2	2,8
140°C	100	12,6
193°C	100	36,4
15 220°C	100	55,9

Aproximadamente 2 kg del mismo catalizador se introdujeron en un silenciador de escape catalítico de flujo radial (Fig. 2) dispuesto por debajo del chásis de un automóvil de 1300 cc de cilindrada, marca Alfa Romeo 1300 TI. Aire suplementario se introdujo por delante del silenciador de escape.

Los resultados de este dispositivo catalítico se resumen en las siguientes tablas: (Para la descripción del silenciador de escape de la Fig. 2 véase ejemplo 10).

406565

30 AGO. 1972



"Total cycles U.S.A. 1971" (ciclo de 7 modalidades)

<u>Análisis de los gases de escape</u>		
	<u>a) THC ppm</u>	<u>% CO</u>
Automóvil sin silenciador de escape	1700	4,5
5 Automóvil con silenciador de escape e inyección de aire suplementario	82	0,08

a) THC = total de hidrocarburos

"Hot cycles U.S.A. 1971" (ciclo de 7 modalidades)

<u>Análisis de los gases de escape</u>		
	<u>THC ppm</u>	<u>CO %</u>
10 Por delante del silenciador de escape	640	3,4
Por detrás del silenciador de escape	24	0,03

EJEMPLO 8

15 1000 g de gama - Al_2O_3 esferoidal se impregnaron con una solución que contenía

100 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ en 900 cc de H_2O .

Después de un secado a $120^\circ C$ durante 12 horas se calcinó el catalizador a $500^\circ C$ durante 2 horas. Después de enfriamiento a temperatura ambiente se impregnó el mismo con
20 una solución preparada mediante disolución de:

966 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$

100 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$

391,5 g de $Mn(NO_3)_2$ en solución en un 50 % adicionado con 500 cc de agua.

406565

30 ABO 1972



Después de que la solución fue completamente absorbida por el gama - Al_2O_3 , se llevó a cabo el secado a 120°C durante 12 horas, aplicándose luego una calcinación a 500°C durante 2 horas. Se obtuvo un catalizador que contenía

5 aproximadamente un 22 % en peso de óxidos de Co, Mn y Cu (la proporción atómica de los elementos era: $\text{Co}_4 \text{Cu}_1 \text{Mn}_{1,3}$).

1 cc del catalizador así preparado se introdujo en un microrreactor de flujo integral, alimentado a una velocidad espacial de 27.000 GHSV con una mezcla gaseosa que contenía

10 en volumen:

	CO	3 %
	O_2	2,5 %
	CO_2	15 %
	C_4H_{10}	700 ppm
15	N_2	balance

Los resultados del catalizador se resumen en la siguiente tabla:

	<u>Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor</u>	<u>% CO convertido</u>	<u>% C_4H_{10} convertido</u>
	146°C	90,5	0,9
20	152°C	100	3
	258°C	100	55,6

EJEMPLO 9

1000 g de gama - Al_2O_3 esferoidal se impregnaron con una solución conteniendo

25 100 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ en 900 cc de H_2O .

Después de secarse a 120°C durante 12 horas se cal-

406565

30 A



170°C	100	4,7
260°C	100	33,6
270°C	100	58,7

EJEMPLO 10

5 El gama - Al_2O_3 descrito más arriba se impregnó con una solución única conteniendo Cr^{+3} , Ni^{+2} y Cu^{+2} según el siguiente método:

1200 g de gama - Al_2O_3 se impregnaron, bajo vacío, con una solución obtenida mediante disolución de:

10 1330 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
 410 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
 220 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ en 650 cc de H_2O .

Después de que la solución fue completamente absorbida por el gama - Al_2O_3 , el material se secó a 120°C durante
 15 un tiempo suficiente para la extracción completa del agua. Después se efectuó una calcinación en una atmósfera oxidante a 500°C durante 2 horas. Se obtuvo un catalizador conteniendo aproximadamente un 26 % en peso de óxidos de Cr, Ni y Cu.

20 Las características físicas y químicas fueron las siguientes:

Superficie específica	182 m^2/g
porosidad total	0,72 cc/g
densidad de masa	0,67 g/cc

25 1 cc de este catalizador se introdujo en un microrreactor de flujo integral, alimentado a una velocidad espacial de 27.000 h^{-1} con una mezcla gaseosa conteniendo:



406565

CO 3 %
O₂ 2,5 %
C₄H₁₀ ppm
N₂ balance

5 Los resultados del catalizador se resumen en la siguiente tabla:

Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor	% CO convertido	% C ₄ H ₁₀ convertido
190°C	95	28
200°C	100	45
10 210°C	100	65
250°C	100	90

Aproximadamente 2 kg del mismo catalizador se introdujeron en un silenciador de escape catalítico de flujo radial (Fig. 2) colocado por debajo del chásis de un auto-
15 móvil de 1300 cc de cilindrada, marca Alfa Romeo 1300 TI. Aire suplementario se introdujo por delante del silenciador de escape. Haciendo referencia a los dibujos, en la Fig. 2:
1 representa la entrada de los gases de escape
2 representa las zonas que contienen las composiciones
20 según la invención
3 representa diafragmas perforados
4 representa una red adaptada para contener el catalizador
5 representa la salida de los gases de escape
6 representa una abertura de alimentación con obturación
25 por tornillo.

La Fig. 3 representa una vista en sección según el

406565

30



plano A-A de la Fig. 2.

Los resultados obtenidos con este dispositivo catalítico se resumen en las siguientes tablas:

"Total cycles U.S.A. 1971" (ciclo de 7 modalidades)

5 <u>Análisis de los gases de escape</u>		
	<u>a) THC ppm</u>	<u>CO %</u>
Automóvil sin silenciador de escape	1700	4,5
Automóvil con silenciador de escape e inyección de aire suplementario	80	0,08

10 a) THC = total de hidrocarburos

"Hot cycles U.S.A. 1971" (ciclo de 7 modalidades)

10 <u>Análisis de los gases de escape</u>		
	<u>a) THC ppm</u>	<u>CO %</u>
Por delante del silenciador de escape	867	2,2
15 Por detrás del silenciador de escape	24	0,045

a) THC = total de hidrocarburos

Después de 9.000 km, realizados con el mismo automóvil recorriendo calles urbanas, carreteras y autopistas sin límites determinados de velocidad, los resultados del dispositivo catalítico fueron los siguientes:

20

"1971 U.S.A. total cycles" (ciclo de 7 modalidades)

Análisis de los gases de escape

<u>THC ppm</u>	<u>CO %</u>
105	0,1

25 Al término de esta distancia en kilómetros no se apre-

406565



ció pérdida considerable alguna de material catalítico, el cual presentaba la misma actividad inicial.

El mismo catalizador se introdujo en un silenciador de escape de tipo radial, colocado en un automóvil marca 5 FIAT 850 con una cilindrada de 850 cc, desprovisto del dispositivo de introducción de aire suplementario; las emisiones medidas de acuerdo con el "Europe cycle" se resumen en la siguiente tabla:

Automóvil sin silenciador de escape catalítico	THC: 4,5 g	CO: 35 g
10 Automóvil con silenciador de escape catalítico	THC: 0,7 g	CO: 4 g

EJEMPLO 11

Con la misma alúmina que la utilizada en el ejemplo 5 se preparó un catalizador según el siguiente método:

1200 g de gama - Al_2O_3 esferoidal se impregnaron con 110 g 15 de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ disueltos en 900 cc de H_2O .

Después de un secado a 120°C durante 12 horas se calcinó el catalizador a 700°C durante 2 horas. Después de enfriamiento a temperatura ambiente se impregnó el mismo con una solución preparada mediante disolución de:

20 1330 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
110 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
410 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

en 650 cc de H_2O .

Después de que la solución fue completamente absorbi- 25 da por el gama - Al_2O_3 , se secó a 120°C durante 12 horas y después se calcinó a 500°C durante 2 horas. Se obtuvo un

406565 30 A



catalizador completamente análogo al descrito en el ejemplo 10: 1 cc de este catalizador se evaluó mediante el ensayo de laboratorio descrito más arriba.

Los resultados de este ensayo se resumen en la siguiente tabla:

<u>Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor</u>	<u>% CO convertido</u>	<u>% C₄H₁₀ convertido</u>
162°C	10	3,2
170°C	100	50,0
184°C	100	59,0

Este ejemplo demuestra, en comparación con el ejemplo 10, el efecto favorable de la pre-impregnación de la alúmina para un catalizador basado en Cr, Cu y Ni.

EJEMPLO 12

Empleando el gama - Al₂O₃ esferoidal se preparó un catalizador de la manera siguiente:

1000 g de gama - Al₂O₃ esferoidal se impregnaron bajo vacío con una solución obtenida mediante disolución de:

1050 g de Cr (NO₃)₃ · 9 H₂O

220 g de Cu (NO₃)₂ · 3 H₂O

en 490 g de solución de Mn (NO₃)₂ en un 50 % adicionado con 450 cc de H₂O.

Después de que la solución fue completamente absorbida por el gama - Al₂O₃, el material se secó a 120°C durante un tiempo suficiente para extraer completamente el agua, y luego se calcinó en una atmósfera oxidante a 500°C durante 2 horas. Se obtuvo un catalizador que contenía aproximadamente un 24 % en peso de óxidos de Cr, Cu y Mn.

406565

30



Las características físico-químicas del catalizador fueron las siguientes:

	superficie específica	142 m ² /g
	porosidad total	0,858 cc/g
5	gravedad específica de masa	0,70 g/cc

Una muestra de este catalizador se evaluó mediante el ensayo de laboratorio ya descrito más arriba.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

10	Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor	% CO convertido	% C ₄ H ₁₀ convertido
	170°C	80	25
	180°C	98	37
	190°C	100	45
15	250°C	100	90

Aproximadamente 2 kg del mismo catalizador se introdujeron en un silenciador de escape plenamente análogo al empleado en el ejemplo 10, y ajustado al mismo automóvil.

Los resultados obtenidos con este dispositivo catalítico se resumen en las siguientes tablas.

"1971 U.S.A. total cycles" (ciclo de 7 modalidades)

<u>Análisis de los gases de escape</u>		
	<u>THC ppm</u>	<u>CO %</u>
Automóvil sin silenciador de escape	17.000	4,5
25 Automóvil con silenciador de escape e inyección de aire suplementario	75	0,09

406565

30



"1971 U.S.A. hot cycles" (ciclo de 7 modalidades)

Análisis de los gases de escape

	<u>THC ppm</u>	<u>CO %</u>
Por delante del silenciador de escape	867	2,2
5 Por detrás del silenciador de escape	24	0,045

El vehículo así preparado recorrió una distancia de 12.000 km, realizada en calles urbanas, carreteras y autopistas con el único límite de una velocidad máxima fijada a 120 km/h. Al término de los 12.000 km, el catali-
 10 zador apareció físicamente inalterado; no se apreció pérdida alguna de material catalítico y los resultados del dispositivo catalítico fueron los siguientes:

"1971 U.S.A. total cycles" (ciclo de 7 modalidades)

Análisis de los gases de escape

	<u>THC ppm</u>	<u>CO %</u>
15	85	0,13

EJEMPLO 13

Se empleó un eta - Al_2O_3 comercial con las siguientes características físico-químicas:

20	superficie específica	110 m ² /g
	porosidad total	0,46 cc/g
	gravedad específica de masa	0,85 g/cc

Con esta alúmina se preparó, de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 5, un catalizador basado en
 25 oxicompuestos de Cr y Cu en la proporción molar de 1/1, resultando ser el porcentaje de óxidos soportados de un 16 %.

406565

30



Una muestra de este catalizador se evaluó mediante el ensayo de laboratorio ya descrito más arriba.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

5	Temperatura medida en los gases de entrada en el reactor	% CO convertido	% C ₄ H ₁₀ convertido
	200°C	20	8
	210°C	55	12
	230°C	90	17
10	250°C	100	25
	300°C	100	55

Aproximadamente 2 kg del mismo catalizador se introdujeron en un silenciador de escape plenamente análogo al precedente, descrito en el ejemplo 10, ajustado al mismo tipo de automóvil.

Los resultados obtenidos mediante este dispositivo catalítico se resumen en la siguiente tabla.

"1971 U.S.A. total cycles" (ciclo de 7 modalidades)

<u>Análisis de los gases de escape</u>		
20	<u>THC ppm</u>	<u>CO %</u>
Automóvil sin silenciador de escape	1520	3,5
Automóvil con silenciador de escape e inyección de aire suplementario	165	0,42

Después de recorrer una distancia de 4.000 km con este automóvil, en calles urbanas, carreteras y autopistas sin límite determinado de velocidad máxima, las emisiones me-

406565

30



didadas resultaron ser las siguientes:

"1971 U.S.A. total cycles" (ciclo de 7 modalidades)

Análisis de los gases de escape

	<u>THC ppm</u>	<u>CO %</u>
5	251	0,73

Este catalizador, basado en Cr y Cu soportados en alúmina ampliamente descrita en la literatura de patentes, muestra la actividad catalítica despreciable a baja temperatura y el elevado nivel de emisión que es posible obtener con el mismo, así como la rápida desactivación a que es sometido debido al uso del silenciador de escape catalítico asociado a un automóvil.

En la descripción precedente se ha relacionado la invención con la eliminación de los gases perjudiciales contenidos en los gases de escape. Sin embargo, se hace constar que entre dichos gases también se halla el NO. En la siguiente descripción se ilustrará la invención también desde el punto de vista de eliminación de este gas.

En efecto, es sabido que el problema de la contaminación atmosférica producida por los componentes nocivos que se hallan en los gases de escape de los automóviles está siendo tratado mediante seria investigación en todo el mundo. Los grandes esfuerzos en encontrar soluciones adecuadas para limitar la emisión de tales gases por parte de las principales industrias implicadas, están justificados por el inquietante extremo que ha alcanzado esta situación, particularmente en grandes centros urbanos, la cual, además

406565

30



de representar una fuente de mutación del sistema ecológico, constituye también un peligroso riesgo para la salud. Es sabido que las más nocivas de las sustancias emitidas por los sistemas de escape de los automóviles son el
5 monóxido de carbono, los hidrocarburos no oxidados o parcialmente oxidados, y los óxidos nitrosos.

Mientras que los primeros intentos de resolver el problema de la contaminación se encaminaron exclusivamente a la reducción del monóxido de carbono y de los
10 hidrocarburos, actualmente también se están vigilando estrechamente los óxidos nitrosos. Estos últimos participan en numerosas reacciones fotoquímicas en la atmósfera y son principalmente culpables de la formación de diferentes tipos de neblina, que a su vez se traducen en múltiples manifes-
15 taciones fisiológicas y fitotóxicas.

De entre los posibles óxidos nitrosos implicados, los más importantes desde el punto de vista de la contaminación son el NO y el NO₂.

El óxido nitroso N₂O no tiene efecto nocivo alguno
20 cuando se presenta en concentraciones bajas, y su presencia en los gases de escape es limitada, así como también lo es la presencia de tetróxido nitroso N₂O₄, la forma dímera del NO₂.

Por otra parte, la presencia de NO en los gases de
25 escape es muy extensiva, y la concentración del mismo puede oscilar entre algunas partículas por millón hasta varios miles de ppm; se origina en la reacción que tiene lugar en la cámara de combustión del motor, entre N₂ y O₂, y su

406565

30

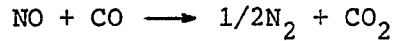


formación depende principalmente de la temperatura y de la cantidad de aire presente. Después, en la atmósfera, este NO se oxida lentamente, incluso a temperatura ambiente, para formar NO₂.

5 El control de la emisión de NO_x (NO + NO₂) mediante modificaciones mecánicas del motor, según suele adoptarse actualmente, no resulta ni sencillo de realizar ni completamente satisfactorio, ya que, por ejemplo, un aumento de la relación aire/combustible, que favorece la reducción
10 de las descargas de NO_x, se traduce en un muy mal funcionamiento del vehículo, con el consiguiente deterioro acelerado de las partes del motor. Se ha intentado también reducir la relación de compresión y retrasar el encendido, pero estas condiciones, aunque por una parte reducen el nivel
15 de NO_x, por otra parte se traducen en una pérdida de eficacia neta con respecto al motor. Se han hecho otros intentos aprovechando la recirculación parcial de los gases de escape; en efecto, de esta manera es posible reducir ligeramente las descargas de NO_x; sin embargo, también en este
20 caso resulta afectado el funcionamiento del vehículo. Además, por otra parte, diversas modificaciones mecánicas del motor que favorecen una reducción de las descargas de NO_x, no permiten efectuar un control de la emisión de CO y HC (elevada relación aire/combustible; HC = hidrocarburos). El único
25 medio eficaz de limitar las descargas de NO_x consiste en el empleo de catalizadores. El sistema para la eliminación de óxido nítrico en los gases de escape se basa en el empleo de catalizadores que favorezcan las siguientes reacciones:

406565

30 AGEN 1972



las cuales se traducen en la formación de productos no nocivos. Además de estas reacciones, el catalizador puede
5 favorecer la formación de NH_3 que tiene su origen en la inter-reacción entre NO y H_2 , de acuerdo con la siguiente reacción:



El problema de la eliminación de CO , HC y NO_x puede
10 resolverse finalmente mediante el empleo de convertidores catalíticos, o, más particularmente, mediante el empleo de un silenciador de escape provisto de dos lechos catalíticos, siendo el primero de estos lechos reductor, en el que el NO es reducido a N_2 , y siendo el segundo oxidante, efectúandose en él la oxidación final del CO y de los HC a
15 CO_2 y H_2O , como resultado de la introducción de aire inmediatamente por detrás del primer lecho y por delante del segundo.

Esta clase de solución es la más prometedora y la más
20 aceptada, aunque a menudo presenta un inconveniente que consiste en que en el primer lecho se produce NH_3 , siendo por tanto un factor negativo en la economía general de la reducción del NO , ya que cualquier NH_3 que se produzca en el lecho reductor volverá a ser oxidado a NO (ó NO_2) en el
25 lecho oxidante. Por consiguiente, aunque se empleen catalizadores, el problema no puede resolverse fácilmente, ya que los catalizadores propiamente dichos deben cumplir

406565



ciertos requisitos que no son de fácil coexistencia; esencialmente deben ser:

- a) activos a temperaturas relativamente bajas y a velocidades espaciales muy elevadas;
- 5 b) resistentes a elevadas temperaturas y durante períodos de tiempo muy largos;
- c) resistentes a esfuerzos físicos;
- d) capaces de convertir selectivamente el NO_x en N_2 ;
- e) resistentes al envenenamiento por las sustancias
10 presentes en los gases de escape.

En múltiples patentes se han ilustrado diversos tipos de catalizadores y soluciones para la limitación de la emisión de NO_x .

Los catalizadores más activos en la reducción de NO_x
15 parecen ser los que están constituidos por mezclas de óxidos de metales del grupo de transición, ya sea mezclados entre sí o con óxidos de metales alcalinos del grupo de las tierras raras (Patentes norteamericanas Nos. 3.398.101, 3.429.656, 3.476.508, 3.483.138).

20 Las propiedades catalíticas de estos óxidos en la oxidación de los componentes nocivos de los gases de escape son bien conocidas; algunos de estos óxidos son también activos con respecto a la reducción, en determinados medios de reducción, de NO_x . Generalmente, sin embargo, la aplicación práctica de estos catalizadores queda dificultada
25 por la insuficiente resistencia de los mismos a esfuerzos mecánicos y por la rapidez con que pierden su valor catalítico.

30 AGO 1972



406565

El empleo de catalizadores metálicos, concretamente de aleaciones basadas en Cu, Ni (por ejemplo MONEL), se ha ensayado también. Estos tipos de catalizadores son activos a elevadas temperaturas, pero también en este caso queda limitada su utilización por su deterioro físico; además, estos catalizadores originan, en un grado considerable, la producción de NH_3 .

Ahora se ha descubierto que mediante el empleo del procedimiento según la invención pueden evitarse ampliamente los citados inconvenientes.

El procedimiento según la invención puede también aplicarse en el caso de que se hagan pasar los gases de escape a través de una zona de reacción en presencia de las composiciones catalíticas arriba descritas, si se procura que al menos parte de la reacción tenga lugar en condiciones oxidantes, es decir que dicha reacción empiece en condiciones reductoras y continúe luego en condiciones oxidantes. A este respecto es únicamente necesario prever la introducción de un gas oxidante (oxígeno, aire u otros) al menos durante el segundo tratamiento de la zona de reacción. Evidentemente, la zona de reacción puede subdividirse en más de una zona, destinándose entonces al menos una de dichas zonas a iniciar el proceso de reducción de los gases de escape, prosiguiéndose el mismo en al menos una de las otras zonas en la que la reacción se efectúe en condiciones oxidantes debido a la introducción del gas oxidante.

Mediante la presente invención se logra por tanto la completa reducción de los gases nocivos contenidos en los

406565

30 AGO 1972



gases de escape de un automóvil, por medio de una nueva y sencilla aplicación del procedimiento arriba descrito. Esta nueva aplicación consiste en hacer entrar en acción al reactor catalítico, en al menos una fase inicial, en 5 condiciones reductoras, y, en al menos una segunda fase, en condiciones oxidantes. Estas últimas condiciones pueden lograrse, por ejemplo, simplemente mediante la introducción de oxígeno u otros gases que contengan oxígeno, por ejemplo aire, inmediatamente por detrás de la primera zona 10 y por delante de la segunda.

Las composiciones catalíticas empleadas en el reactor pueden ser iguales, o diferentes, para ambas zonas, o en el caso en que existan más de dos zonas, estas composiciones pueden ser iguales para todas las zonas o diferentes para 15 cada una de ellas. Las composiciones catalíticas empleadas en la invención pueden también combinarse con otras composiciones catalíticas convencionales, o ser sustituidas por éstas, aunque en este último caso sólo parcialmente. Estas alternativas pueden lograrse fácilmente y no representan 20 dificultad alguna para las personas entendidas en la materia, que tengan a su disposición todos los elementos necesarios para la evaluación de la composición, o de la combinación de composiciones, que deba elegirse.

Otra alternativa consiste en operar inicialmente en 25 una atmósfera completamente oxidante para luego pasar a la reducción de los gases mediante desplazamiento del punto de introducción del gas oxidante, a fin de que una primera porción del reactor opere en condiciones reductoras y la

406565

30 AGO 1972



otra porción en condiciones oxidantes. Este método de actuación resulta particularmente ventajoso en las condiciones creadas en el momento de arranque del motor, es decir cuando el gas oxidante (en ausencia de pre-calentamiento)

5 provocaría un enfriamiento intensivo de los gases de escape en el transcurso de la reducción de los mismos; es evidente que en condiciones de funcionamiento continuo este enfriamiento no tendría consecuencia práctica alguna debido a la temperatura más elevada de los gases de escape.

10 Las ventajas de la invención se ilustrarán en los siguientes ejemplos, los cuales no deben considerarse, sin embargo, como limitativos de la misma.

EJEMPLO 14

Se preparó un catalizador del modo siguiente: 100 g
15 de gama - Al_2O_3 esferoidal (preparado de acuerdo con lo descrito en el ejemplo 5), con un diámetro de 2 - 3 mm, se impregnaron con una solución obtenida mediante disolución de 30 g de CrO_3 , 40 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 24 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua, aumentándose el volumen total de
20 la solución a 80 cc. Después de la impregnación se secó el material durante 24 horas a 110°C . Después se calcinó una porción del mismo en aire a 500°C durante 4 horas, mientras que la otra porción se calcinó a 900°C durante 48 horas. Muestras de las dos porciones se introdujeron
25 luego, en momentos diferentes, en un microrreactor calentado eléctricamente; luego se alimentó al mismo una mezcla sintética constituida de la manera siguiente:

406565

30



	CO	3 %	en volumen
	CO ₂	12 %	" "
	NO	1500 ppm	" "
	C ₄ H ₁₀	350 ppm	" "
5	N ₂	resto hasta 100 %	

a velocidades espaciales comprendidas entre 22.000 y 285.000 h⁻¹ y a temperaturas comprendidas entre 200°C y 500°C.

El análisis del NO presente en el gas de salida se efectuó mediante una unidad analítica infrarroja. Los resultados obtenidos se indican en la TABLA 1.

TABLA 1

		<u>Reducción de NO: % de conversión</u>		
	Temperatura de ensayo °C	GHSV h ⁻¹	Catalizador calcin. 500°C	Catalizador calcin. 900°C
15	200	22.000	50,2	-
	250	22.000	98,9	-
	200	39.000	24,3	-
	250	39.000	40,5	50,1
	300	39.000	98,9	100,0
20	320	39.000	100,0	100,0
	250	285.000	10,5	11,2
	300	285.000	22,2	24,3
	350	285.000	41,5	39,2
	400	285.000	60,5	65,3
25	450	285.000	77,5	75,2
	500	285.000	90,5	94,3

406565



El catalizador calcinado a 900°C durante 48 horas se introdujo en un microrreactor de dos lechos, siendo reductor el primer lecho y alimentándose al mismo una mezcla gaseosa sintética conteniendo.

5	CO	3 %	en volumen
	CO ₂	12 %	" "
	NO	1500 ppm	" "
	H ₂	1 %	" "
	N ₂	resto hasta 100 % en volumen,	

10 haciéndose el segundo lecho oxidante mediante la introducción de O₂ en una cantidad tal que quedase garantizada una concentración del 3 % en la mezcla. La velocidad espacial en cada lecho catalítico era igual a 40.000 h⁻¹.

El análisis del gas de salida, cuando la temperatura
 15 del lecho reductor era de 400°C y la del lecho oxidante de 550°C, mostró un resultado que indicó que la conversión total del NO era del orden de 90 % - 95 %, quedando por tanto limitada la producción de NH₃ en el lecho reductor a cantidades despreciables.

20 TABLA 2

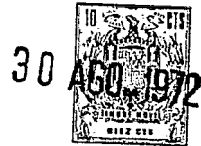
Resultados de ensayos con dos lechos catalíticos

Catalizador	Conversión CO %	Conversión NO %	% O ₂ resto
LM8B	100	95 - 100	0,3 - 0,5

EJEMPLO 15

25 Una muestra de una aleación MONEL 400 se introdujo en el mismo microrreactor empleado en el ejemplo precedente; se añadió la misma mezcla sintética; los resultados obteni-

10565



dos se indican en la TABLA 3.

TABLA 3

	Temperatura °C	GHSV h ⁻¹	% Reducción de NO
5	300	140.000	23,2
	350	140.000	34,9
	400	140.000	58,9
	450	140.000	80,0
	500	140.000	94,3
10	400	285.000	41,2
	450	285.000	56,2
	500	285.000	71,5
	550	285.000	95,0

El mismo catalizador, sometido a ensayos de dos lechos,
 15 empleándose el catalizador del ejemplo precedente como oxidante, presentó un alto grado de actividad en lo que respecta a la producción de amoníaco, ya que la reducción final de NO fluctuó entre 60 % y 65 %.

(GHSV = Velocidad espacial horaria gaseosa)

20 EJEMPLO 16

Una muestra de 1.100 cc de catalizador, preparada del mismo modo que en el ejemplo 14, se introdujo en un silenciador de escape de flujo radial, acoplado a un automóvil de 1.300 cc de cilindrada (Alfa Romeo 1300 TI). El silenciador de escape se colocó debajo del vehículo, en sustitución del primitivo.

Mediante este automóvil, desprovisto del segundo silen-

30 AGO 1972

406565

ciador de escape oxidante y por tanto sin bomba de inyección de aire suplementario, se efectuaron ciclos de funcionamiento U.S.A. 71. Los resultados de emisión se indican en la TABLA 4. La determinación de la cantidad de NO_x se obtuvo mediante el empleo de un aparato quimioluminiscente Thermo Electron en condiciones operativas tales que permitieran el cálculo de cualquier cantidad de NH₃ producida.

TABLA 4

"U.S.A. 71 Running Hot Cycles" en automóvil A.R. 1300 TI

10	Tipo de ensayo	HC (ppm)		CO (%)		NO (ppm)	
		AB	BM	AB	BM	AB	BM
	Promedio O ₂ AM	728	316	2,3	1,15	1182	307
	0,75 %	809	300	2,5	1,26	1154	289
	Promedio O ₂ AM	820	469	4,5	3,5	859	151
15	0,5 %	864	528	4,24	3,64	643	97
	Promedio O ₂ AM	835	234	4,95	2,45	521	76
		857	451	4,75	3,53	608	100
	Tipo de ensayo	Reducción (%)			Temperatura de ensayo		
		HC	CO	NO	°C		
20	Promedio O ₂ AM	57	50	74	610 - 620		
	0,75 %	62	50	75	610 - 620		
	Promedio O ₂ AM	43	20	83	610 - 630		
	0,5 %	40	18	85	610 - 620		
	Promedio O ₂ AM	72	50	86	700 - 730		
		48	25	84	610 - 680		

25 AM = por delante del silenciador de escape
 BM = por detrás del silenciador de escape.



406565

EJEMPLO 17

El mismo volumen de catalizador que en el ejemplo precedente se introdujo en un silenciador de escape de flujo radial, colocado inmediatamente por debajo del motor, a continuación de los colectores de escape.

Tampoco en este caso se alimentó aire suplementario alguno, debido a la ausencia del segundo silenciador de escape oxidante. Con el automóvil (un FIAT 125) se efectuaron ciclos U.S.A. 1971 y 1973 en un dinamómetro.

Los datos de emisión del NO_x se indican en las TABLAS 5 y 6.

TABLA 5

Automóvil: FIAT 125

"U.S.A. 1971 Cycle Test"

15	Ensayo	Emisión AM			Emisión BM			Temperatura
		HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x	Cat.
		g/mi	g/mi	g/mi	g/mi	g/mi	g/mi	°C
	1	4,4	35,7	3,3	1,3	21,1	0,56	680
	2	3,8	54,6	2,4	2,5	43,3	0,18	700
20	3	-	-	-	3,4	84,7	0,22	650
	4	-	-	-	2,6	57,2	0,20	650

1) U.S.A. 71 Cycle - completo con carburación normal

2) U.S.A. 71 Cycle - funcionamiento con carburación normal

3) U.S.A. 71 Cycle - completo con carburación aceitosa

4) U.S.A. 71 Cycle - funcionamiento con carburación aceitosa

TABLA 6:

406565

30



TABLA 6

"U.S.A. '73 Cycle Test"

	Por delante del silenciador de escape			Por detrás del silenciador de escape			Tempe- ratura
	HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x	
5	g/mi	g/mi	g/mi	g/mi	g/mi	g/mi	°C
1	5,28	65,88	3,5	3,46	59,38	0,4	600
2	6	90	2,5	5,50	83,74	0,2	600

1) Carburación normal

2) Carburación aceitosa.

10 En las TABLAS 5 y 6, g/mi significa gramos/milla.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio
15 fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en las Solicitudes de Patentes Nº 28155 A/71 y Nº 27097 A/72, depositadas en Italia en 2 de Septiembre de 1971 y en 18 de Julio de 1972, respectivamente, cuya
20 prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la oxidación de monóxido de
25 carbono y de hidrocarburos, particularmente de los gases de escape de motores de combustión interna, caracterizado por-

pg

406565 30



que una mezcla gaseosa que contenga monóxido de carbono e hidrocarburos se somete a un tratamiento oxidante en presencia de una composición catalítica de la siguiente fórmula general:



en la que:

Cu es cobre,

Mn es manganeso,

10 Me es un metal del grupo VIII, elegido entre níquel y cobalto,

Cr es cromo,

O es oxígeno,

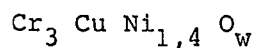
15 x es un número entre 1 y 2, ambos inclusive, o también cero cuando Me sea níquel y siempre que y y z sean diferentes de cero,

y es un número entre 1 y 6, ambos inclusive, o también cero siempre que x y z sean diferentes de cero,

20 z es un número hasta 3, preferiblemente 3, o también cero cuando Me sea cobalto y siempre que x e y sean diferentes de cero,

w es el índice del oxígeno para saturar las valencias de los metales teniendo en cuenta los índices presentes en la fórmula.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª caracterizado porque x es cero, Me es níquel, y es 1,4, z es 3, w tiene el valor que le corresponde teniendo en cuenta los valores de y y z y de acuerdo con la fórmula

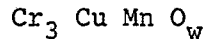


pey

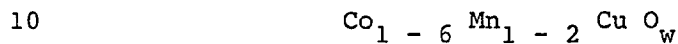
406565



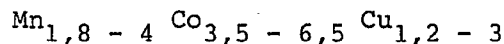
3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque y es cero, z es 3, w tiene el valor que le corresponde siendo z igual a 3, y según la fórmula



5 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque z es cero, Me es cobalto, y varía entre 1 y 6, ambos inclusive, x varía entre 1 y 2, ambos inclusive, w tiene el valor que le corresponde según los valores elegidos para y y x y según la fórmula



5^a.- Procedimiento según la reivindicación 4^a, caracterizado porque se utiliza una composición catalítica de la siguiente fórmula general



15 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicha composición catalítica se utiliza como parte activa soportada sobre un soporte constituido por gama-alúmina, preferiblemente de forma esferoidal, con elevada porosidad preferiblemente comprendida entre
20 0,5 y 1,0 cc/g, con gran superficie específica preferiblemente comprendida entre 150 y 350 m²/g, y dotado de gran resistencia mecánica y reducida gravedad específica de masa.

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque antes del tratamiento con la parte activa,
25 el soporte se somete a una pre-impregnación con soluciones de compuestos de metales seleccionados de entre los metales bivalentes y el cromo.

8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 5^a

30 JUN 1972

406565

caracterizado porque dicha composición catalítica se prepara de acuerdo con las etapas siguientes:

- 5
- a) preparar en un medio disolvente una solución única de compuestos seleccionados de entre compuestos de níquel, de cobalto, de cobre, de manganeso y de cromo, seleccionándose estos compuestos de entre aquellos capaces de formar óxidos e introduciéndoselos en la solución en una tal cantidad que tengan los valores de x , y , z y w de la fórmula general
- 10 indicada;
- b) extraer luego de la solución el medio disolvente, separando de esta forma un residuo sólido;
- c) aislar de dicho residuo sólido la composición catalítica correspondiente a la fórmula general indicada,
- 15 para así separar los componentes diferentes del oxígeno y de los metales; y
- d) calcinar luego los compuestos oxigenados de los metales obtenidos en la etapa c).

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 8^a, caracterizado porque el medio disolvente es agua y los compuestos de los metales se seleccionan respectivamente de entre acetatos o nitratos de cromo y nitratos de cobre y níquel, porque la extracción del agua se efectúa mediante calentamiento preferiblemente entre 80 y 120°C, porque la extracción de óxidos de nitrógeno se efectúa también mediante calentamiento preferiblemente a unos 250°C, y porque la operación de calcinación al final se efectúa a temperaturas inferiores a las de sinterización del soporte, prefe-

20

25

Rg

406565



riblemente entre 500 y 800°C.

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque los compuestos metálicos se seleccionan de entre acetato y/o nitrato de cobre, manganeso y cromo.

5 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 9^a, caracterizado porque los compuestos metálicos se seleccionan de entre los nitratos de cobalto, manganeso y cobre.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque dicha composición catalítica soportada sobre
10 un soporte se prepara de acuerdo con las etapas siguientes:

a) preparar una solución única de los compuestos de los metales en tales proporciones que correspondan a la fórmula general indicada;

15 b) impregnar con la solución preparada en la etapa a) un soporte constituido por gama-alúmina, preferiblemente de forma esferoidal, con elevada porosidad, gran superficie específica y altas propiedades mecánicas;

20 c) calcinar el soporte así impregnado a temperaturas inferiores a las temperaturas de sinterización del propio soporte y preferiblemente entre 500 y 800°C.

13^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque dicha composición catalítica soportada sobre un soporte se prepara de acuerdo con las etapas siguientes:

25 a) preparar una solución única de los compuestos metálicos en tales proporciones que correspondan a la fórmula general indicada;

b) pre-impregnar el soporte constituido por gama-

Rg

30 ABO 1972

406565

- alúmina preferiblemente de forma esferoidal, con elevada porosidad, gran superficie específica y altas propiedades mecánicas, con una solución de un compuesto seleccionado de entre los compuestos de los metales bivalentes y el cromo;
- 5
- c) secar el soporte pre-impregnado obtenido en la etapa b);
- d) calcinar el soporte obtenido en la etapa c) a temperaturas inferiores a las temperaturas de sinterización del soporte, preferiblemente entre 500 y 800°C;
- 10
- e) tratar el soporte obtenido en la etapa d) con una solución obtenida en la etapa a);
- f) secar el soporte obtenido en la etapa e);
- g) calcinar el soporte obtenido en la etapa f) a temperaturas inferiores a las temperaturas de sinterización del propio soporte y preferiblemente entre
- 15
- 500 y 800°C.

14^a.- Procedimiento según la reivindicación 13^a, caracterizado porque el medio disolvente utilizado en las etapas a) y b) es el mismo y es agua, y se efectúan las etapas de secado preferiblemente a temperaturas entre 80 y 120°C.

20

15^a.- Procedimiento según la reivindicación 14^a, caracterizado porque la pre-impregnación se efectúa con la solución de al menos un compuesto de cobre, níquel, manganeso, cromo, mientras que la impregnación se efectúa con una solución única de los compuestos de cromo, cobre, manganeso o también con una solución única de compuestos de cromo, cobre y níquel.

25

Pg

406565³⁰ 408 1972



16^a.- Procedimiento según la reivindicación 14^a, caracterizado porque la pre-impregnación se efectúa con soluciones de compuestos de cobalto y/o cobre, mientras que la solución de impregnación es una solución única de los compuestos de cobalto, manganeso y cobre.

17^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tratamiento de la mezcla que contenga monóxido de carbono e hidrocarburos en presencia de una composición catalítica se efectúa en una zona de reacción constituida por el propio silenciador de escape de un automóvil.

18^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, en su aplicación a la reducción de los gases nocivos contenidos en los gases de escape de automóviles que se hacen pasar a través de zonas de reacción, caracterizado porque dichas zonas de reacción se hacen actuar, al menos en parte, en condiciones oxidantes y se dotan de dichas composiciones catalíticas, ya sea como tales o mezcladas con las composiciones convencionales.

19^a.- Procedimiento según la reivindicación 18^a, caracterizado porque las condiciones oxidantes en la zona de reacción se obtienen mediante introducción de un gas oxidante.

20^a.- Procedimiento según la reivindicación 18^a y/o la reivindicación 19^a, caracterizado porque el gas oxidante es oxígeno.

21^a.- Procedimiento según la reivindicación 18^a y/o la reivindicación 19^a, caracterizado porque el gas oxidante

pe

406565

30



es un gas que contenga oxígeno, preferiblemente aire.

22^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18^a a 21^a, caracterizado porque la zona de reacción comprende una zona de reducción y una zona de oxidación separadas entre sí.

23^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18^a a 22^a, caracterizado porque la reducción de los gases nocivos se efectúa en una o varias zonas de reacción utilizando la misma composición catalítica o la misma mezcla de composiciones catalíticas.

24^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18^a a 23^a, caracterizado porque la reducción de los gases nocivos se efectúa en una o varias zonas de reacción utilizando composiciones o mezclas de composiciones diferentes entre sí en al menos una parte de una zona, o en al menos una zona de reacción, en el caso de que existan varias zonas de reacción.

25^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18^a a 24^a, caracterizado porque la zona o las zonas de reacción se dotan de combinaciones de dichas composiciones catalíticas con composiciones catalíticas convencionales.

26^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18^a a 25^a, caracterizado porque la reacción de oxidación se logra mediante introducción de un gas oxidante en al menos un punto de la zona de reducción.

27^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18^a a 26^a, caracterizado porque el proceso de reduc-

Rey

406565

30



ción se empieza en condiciones oxidantes y luego se continúa mediante desplazamiento del punto de introducción del gas oxidante hasta pasada la zona de reducción.

28^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE MONOXIDO DE CARBONO Y DE HIDROCARBUROS, PARTICULARMENTE DE LOS GASES DE ESCAPE DE MOTORES DE COMBUSTION INTERNA, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de sesenta y tres hojas mecanografiadas por una sola cara y y de una lámina de dibujos.

BARCELONA, 30 de Agosto de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
c. n. 1000 E. Ferraz, Jeta Colón

406565

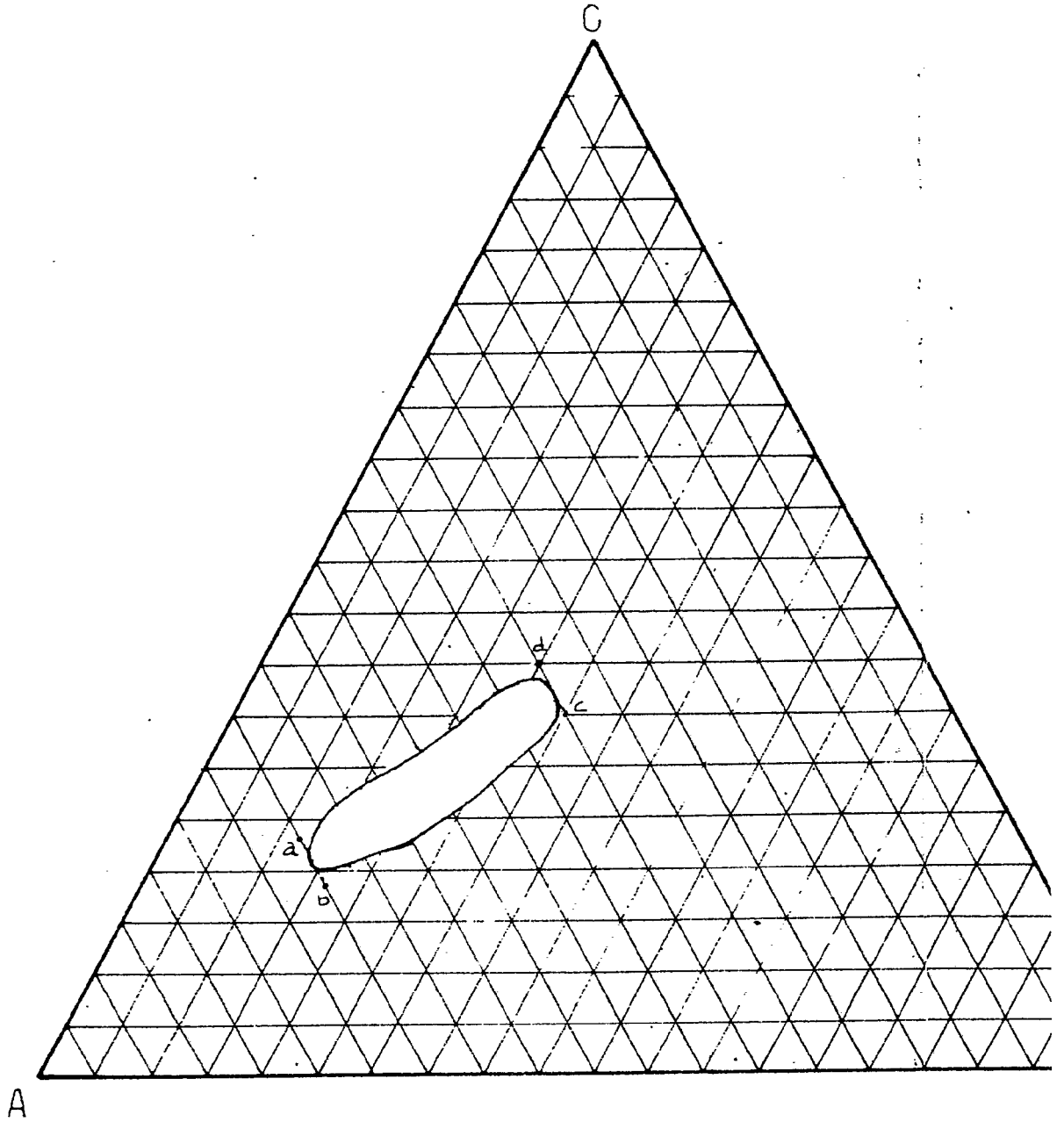


FIG. 1

406565

ESCALA VARIABLE

30 AGO 1972

30 AGO 1972

FIG. 3

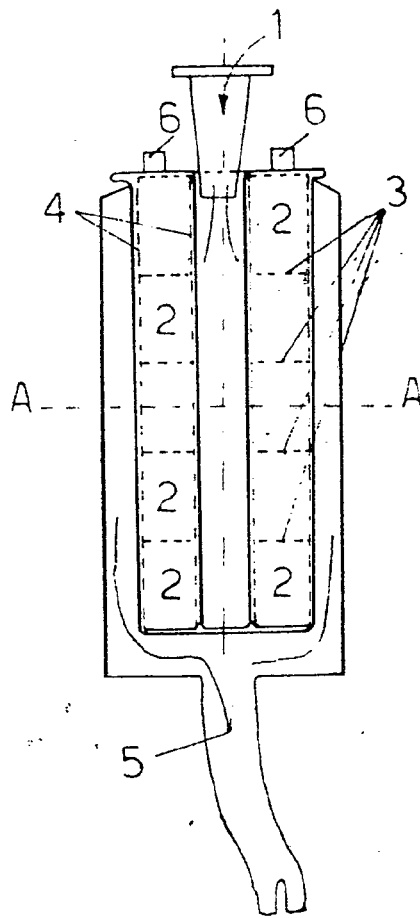
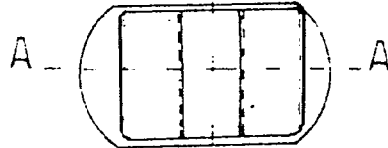
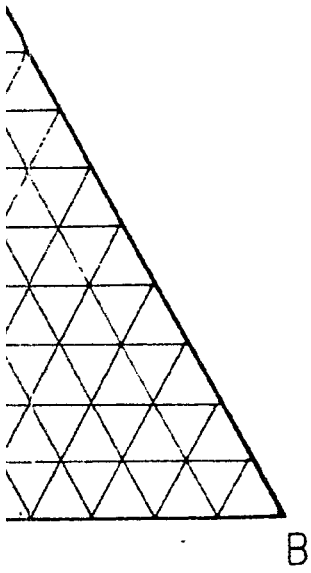


FIG. 2



BARCELONA, 30 de Agosto de 1972
SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P. J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
p. p. acc. E. Ferragut y Ca.ón