



18 OCT. 1974

429422

P.- 58.383

"Chromium  
Oxide Sandwich  
Catalyst"  
PC-2816/SPN/O

MEMORIA DESCRIPTIVA

BOLJ; FOIN

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

a nombre de

INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad

británica

establecida en Thames House, Millbank, Londres,  
S.W.1, Inglaterra

por : "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN CATALIZADOR  
DESTINADO A LA ELIMINACION DE MATERIALES NOCI-  
VOS DE GASES DE ESCAPE DE MOTORES DE COMBUSTION  
INTERNA"

(Clase Internacional BOLJ FOIN )

14.10.74

- 1 -



18 OCT 1974

Las consideraciones ambientales, y en algunos países las regulaciones gubernamentales, requieren que se disminuyan las cantidades de hidrocarburo sin quemar, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno (NOX) presentes en los gases de escape de motores de combustión interna. La presente invención se refiere a un procedimiento para producir catalizadores para uso en la eliminación de esos materiales nocivos, por catálisis heterogénea.

Para conseguir el resultado deseado, los óxidos de nitrógeno han de ser reducidos a nitrógeno elemental y oxígeno, y los hidrocarburos sin quemar y parcialmente quemados, y el monóxido de carbono, han de ser oxidados a dióxido de carbono y agua. Así, se puede tener que usar dos tipos de catalizadores, uno que funcione para favorecer la reducción de los óxidos de nitrógeno en ausencia de aire secundario (aire introducido en la corriente de gas de escape tras haber tenido lugar la combustión interna) y otro que favorezca la oxidación en presencia de aire secundario. Aunque la presente invención se describe particularmente respecto a la producción de la primera clase de catalizador, también es aplicable a la producción de la segunda clase.

Los catalizadores heterogéneos se usan ampliamente en la tecnología química, soportados sobre diversas bases, usualmente de naturaleza cerámica. Sin embargo,

18 OCT 1974

5 los catalizadores con soporte cerámico no son idealmente adecuados para el tratamiento de gases de escape, ya que dan altas pérdidas de carga, están sujetos a rozamiento en corrientes de gas a alta velocidad espacial, y son bastante lentos de calentar hasta la temperatura de funcionamiento.

10 Alternativamente, el material catalítico se puede soportar sobre una base metálica. Así, en un artículo en "Automotive Engineering", julio de 1972, Vol. 80, nº 7, páginas 50 y 51, se indica que los catalizadores de base metálica, por ejemplo una aleación de níquel con cobre, y posiblemente otros metales, pueden ser aplicados como revestimiento sobre un substrato metálico, por ejemplo en forma de "monolito de malla abierta", y ser usados ventajosamente en sistemas de escape de vehículos de motor. También se propone en la memoria descriptiva de la patente de los EE. UU. nº 3.719.739 el uso de un catalizador de rutenio-iridio sobre un soporte metálico.

20 El metal usado para el soporte metálico ha de ser tal que el soporte tenga resistencia mecánica adecuada, y no se hunda ni funda en el intervalo de temperatura de funcionamiento del catalizador, que puede ser hasta 930°C o incluso más, en un colector de escape de vehículo de motor. También ha de ser resistente a la oxidación, nitruración, y carburación. Son ejemplos de metales, de los que en la memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.719.739 se dice que son adecuados, los metales férreos a los que se puede trabajar y dar forma, tales como acero al cromo, ace-

18 OCT. 1974

ro inoxidable, y metales no férreos que tienen alto punto de fusión y suficiente aptitud para ser trabajados para producirlos en formas tales como chapas, flejes y telas metálicas. Sin embargo, se ha hallado que incluso  
5 esos metales a los que se puede dar forma, especialmente seleccionados, no tienen una resistencia adecuada a la oxidación, nitruración y carburación en gases de escape de vehículos de motor, y por tanto es probable que causen el fallo del catalizador en menos que la vida deseable para un catalizador de escape de vehículo de motor, que idealmente es la vida útil del vehículo.  
10

Según la invención, un procedimiento para producir un catalizador para la eliminación de materiales nocivos de gases de escape de un motor de combustión interna comprende  
15 de formar sobre una base metálica un revestimiento compuesto que comprende una capa superficial catalíticamente activa, separada de la base metálica por una capa de óxido de cromo, para inhibir la reacción de la base metálica con oxígeno, nitrógeno, óxidos de nitrógeno y los productos de combustión  
20 de combustibles hidrocarbonados, a temperaturas elevadas.

El material catalíticamente activo usado en el procedimiento puede ser un metal o un óxido metálico, comprendiendo ventajosamente un metal precioso o no precioso del grupo VIII de la tabla periódica, o un óxido del mismo,  
25 o aleaciones y mezclas de ellos con uno o más de entre co-



bre, cromo, vanadio, cinc, molibdeno y wolframio. Por ejemplo, un material catalíticamente activo para la reducción de óxidos de nitrógeno es una aleación de níquel-cobre, o el producto de oxidación de la misma.

5                   La capa de óxido de cromo se produce ventajosamente por oxidación de una capa de cromo depositada sobre la base metálica. La capa de cromo debe tener un espesor de al menos 4 micras, y debe envolver a cada superficie del substrato que esté expuesta a la corriente de gas o pueda quedar expuesta por cuarteado de la capa catalítica. Se obtienen buenos resultados cuando la capa de cromo tiene un espesor de 5 a 15 micras. La capa de cromo se puede formar ventajosamente por deposición electrolítica. El baño de galvanoplastia usado puede ser un baño de ácido crómico acuoso catalizado, por ejemplo  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y agua, un baño de tetracromato acuoso, un baño de galvanoplastia de cloruro crómico no acuoso, o cualquier otro baño de galvanoplastia conocido con el que se pueda depositar cromo, con tal de que se cuide de que la capa de cromo no tenga trayectorias de grietas a través de ella. A un espesor de aproximadamente 10 micras se pueden depositar electrolíticamente capas de cromo sin que pasen a través de ellas trayectorias de grietas, aunque en depósitos electrolíticos más gruesos las tensiones interiores pueden causar dificultades en este

10

15

20

25



respecto. Alternativamente, se puede formar una capa de cromo por deposición de vapor, usando, por ejemplo, cromo carbonilo como fuente vaporizable de cromo; por técnicas de cromado, por ejemplo usando un paquete de partículas de cromo y un vehículo de cloruro amónico; o por revestimiento por suspensión seguido por compactado y sinterización, con o sin uso de técnicas adicionales tales como atracción electroforética de partículas de la suspensión al metal base.

10 Sea cual sea el método usado para depositar el cromo, es importante que el cromo revista completamente al substrato. Así, si se reviste por suspensión con cromo un fleje de aleación de níquel-cromo-hierro, se compacta y sinteriza el revestimiento por suspensión, y luego se escinde y expande el fleje para formar una estructura de malla expandida, se puede depositar cromo sobre las superficies de escisión, por ejemplo por galvanoplastia de la malla formada, con cromo.

20 Aunque es muy ventajoso emplear cromo puro o sustancialmente sin alear como precursor de la capa de óxido de cromo, se puede usar una capa de aleación rica en cromo producida inherentemente por técnicas de cromado o deliberadamente por revestimiento por suspensión con una aleación, con tal de que pueda ser oxidada para formar una capa de óxido de cromo.

Una vez formada la capa de cromo sobre el metal base, se puede aplicar el catalizador. Para aplicar el catalizador se puede usar cualquier técnica conveniente, siempre que produzca una capa catalítica adherente.

5 En términos generales, aunque para producir una capa catalítica se pueden usar todos los métodos aplicables a la producción de la capa de cromo, es muy ventajoso producir una capa de catalizador por galvanoplastia de uno o más metales sobre la capa de cromo. Cuando se usan varios metales, se pueden depositar simultáneamente o en  
10 secuencia. En el último caso se pueden usar, si se desea, técnicas de deposición diferentes.

Luego se puede oxidar la capa de cromo para formar una capa de óxido de cromo, por calentamiento del  
15 producto revestido en una atmósfera oxidante. Esto sirve usualmente para oxidar y activar el material catalítico. Cuando se ha depositado más de un metal en secuencia para formar la capa de catalizador, primero se calienta preferiblemente la totalidad del producto revestido en  
20 una atmósfera protectora, de manera que se interdifundan los componentes catalíticos. Es importante que la cantidad de cromo depositada y la temperatura y duración del tratamiento de difusión sean tales que permanezca suficiente cromo en el punto original para formar la deseada  
25 capa de barrera de óxido de cromo.



18 OCT 1974

En la preparación de un catalizador de níquel-cobre soportado de esta manera, por deposición e interdifusión de níquel y cobre sobre una capa de cromo, se ha hallado, por ejemplo, que con un tratamiento que comprende calentar durante ocho horas a 900°C en atmósfera inerte, seguido por oxidación en una mezcla de aire y vapor de agua a 980°C durante 3 horas, una capa de cromo de 10 micras de espesor forma una barrera satisfactoria de óxido de cromo. Se apreciará que con un tratamiento de difusión homogeneizadora más suave, o con un periodo de calentamiento más corto, se puede usar una capa de cromo más fina. Se podrían usar depósitos de cromo más gruesos, con tal de que la capa de cromo no tenga trayectorias de grietas a través de ellas.

Las bases metálicas que se pueden usar como substratos para el catalizador son en general las descritas antes en relación con la memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. nº 3.719.739. Se ha hallado que es particularmente ventajosa una aleación de níquel-cromo que contenga nominalmente, en tanto por ciento en peso, 60% de níquel, 23% de cromo, 1,4% de aluminio, hasta 1% de manganeso, y pequeñas cantidades de silicio y de carbono, siendo el resto hierro, aparte de las impurezas. Esta aleación se puede trabajar fácilmente, y



está disponible en el comercio en forma de chapa y fleje. Por oxidación de una capa de cromo de al menos 3 a 5 micras de espesor, sobre gránulos, chapas, flejes o chapas o flejes expandidos, hechos de esa aleación, se puede obtener un substrato de catalizador que conserva la resistencia y duración de la aleación a base de níquel, y la permite resistir al efecto de ataque por gases de escape de vehículo de motor, incluso a espesores tan pequeños como 0,05 mm. Por tanto, se puede usar para preparar estructuras catalíticas que son muy eficaces, muy útiles y que duran mucho tiempo.

A título de ejemplo, una malla expandida hecha de una aleación del comercio, vendida bajo la marca registrada aleación "Inconel" 600 y que contiene 14 a 17% de cromo, al menos 72% en peso de níquel más cobalto, y 6 a 10% en peso de hierro, fue revestida por deposición electrolítica con una capa de 10 micras de cromo, y luego con un revestimiento de 25,4 micras consistente en capas de níquel y cobre en proporciones de 70% en peso de níquel y 30% en peso de cobre. Una segunda porción de la misma malla metálica expandida fue revestida solamente con el revestimiento de 25,4 micras de espesor de níquel y cobre. Ambos especímenes fueron calentados durante 8 horas a 900°C en argón, para homogeneizar el revestimiento de catalizador de níquel-cobre, y luego durante 3 horas a 982°C en ai-



18 OCT. 1974

re que contiene 10% de vapor de agua en volumen, para activar el revestimiento de catalizador y oxidar la capa intermedia de cromo en la primera especie.

5           Ambos especímenes se sometieron a 10 ciclos de  
4 horas cada uno a 982°C en gases de escape sintéticos. Cada ciclo consistió en calentar durante 2 horas en una atmósfera de composición (% en volumen en base húmeda) 0,15% de NO, 0,01% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 14% de CO<sub>2</sub>, 0,5% de H<sub>2</sub>, 10% de H<sub>2</sub>O, 1,5% de CO, 4,0% de O<sub>2</sub>, resto de N<sub>2</sub>, y durante 2  
10           horas en una atmósfera de composición (% en volumen en base húmeda) 0,15% de NO, 0,01% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 14% de CO<sub>2</sub>, 0,5% de H<sub>2</sub>, 10% de H<sub>2</sub>O, 3,0% de CO, 0,5% de O<sub>2</sub>, resto de N<sub>2</sub>. Entre cada ciclo se retiraron del horno los especímenes, se enfriaron y se examinaron visualmente. Se cortaron  
15           muestras de los especímenes, de tal manera que se pudiera examinar metalográficamente la sección recta de una hebra de metal expandido, para determinar el ataque del substrato causado por el ensayo.

20           Los resultados mostraron claramente la superior protección proporcionada al substrato por la capa de cromo de 10 micras de espesor, oxidada, entre el substrato y el catalizador. El espécimen con la capa de cromo mostró poco o nada de ataque sobre el substrato, que estaba encapsulado en una capa continua de óxido de cromo  
25           entre el substrato y el revestimiento de catalizador. El



18 OCT 1974

especimen que no tenía capa de cromo entre el substrato y el revestimiento de catalizador mostró fuerte ataque del substrato.

5 En la tabla siguiente se exponen otros ejemplos de estructuras de catalizador producidas según la presente invención.

TABLA

10 Ej. n°	Substrato	Espesor de la capa de cromo antes de la oxidación	Material catalítico
2	Aleación Inconel 600	10 micras	Aleación de níquel-cobre-cromo
15 3	Aleación Inconel 600	8 micras	Cromito de cobre
4	Acero inoxidable tipo 304	14 micras	Oxidos de rutenio e iridio
20 5	Acero inoxidable tipo 304	10 micras	Oxido de hierro-manganeso.

25

14.10.74



5 La presente solicitud, que corresponde a la  
presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de  
Agosto de 1973, bajo el número 390.424, se acoge a los  
beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre  
Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-  
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los  
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento para producir un  
catalizador destinado a la eliminación de materiales no-  
civos de gases de escape de motores de combustión interna,  
que comprende formar sobre una base metálica un revestimien-  
to compuesto que comprende una capa superficial catalítica-  
mente activa separada de la base metálica por una capa de  
25 óxido de cromo, para inhibir la reacción de la base metá-  
lica con oxígeno, nitrógeno, óxidos de nitrógeno y los pro

14.10.74

- 1 2 -

18 OCT



ductos de combustión de combustibles hidrocarbonados a temperaturas elevadas.

5                   2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la capa superficial catalíticamente activa comprende uno o más metales del grupo VIII de la tabla periódica, u óxidos de esos metales, o una aleación o mezcla de uno o más de esos metales u óxidos con uno o más de entre cobre, cromo, vanadio, cinc, molibdeno y wolframio.

10                   3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, o reivindicación 2ª, donde la base metálica está revestida de cromo o una aleación de alto contenido de cromo, la capa superficial catalíticamente activa se forma sobre ella, y subsiguientemente se oxida el cromo para  
15                   formar la capa de óxido de cromo.

                  4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la capa de óxido de cromo se produce por oxidación de una capa de cromo formada por deposición electrolítica.

20                   5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª o reivindicación 4ª, donde dos o más metales se depositan como revestimiento sobre la capa de cromo, el producto revestido se calienta hasta una temperatura y durante un tiempo tales que los metales se interdifundan  
25                   para formar la capa catalítica, pero que permanezca in

14.10.74



18 OCT. 1974

situ una capa de cromo, y luego se oxida la capa de cromo para formar la capa de óxido de cromo.

5

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, donde se depositan níquel y cobre sobre la capa de cromo y se interdifunden para formar una capa de catalizador de níquel-cobre.

10

7ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN CATALIZADOR DESTINADO A LA ELIMINACION DE MATERIALES NO-CIVOS DE GASES DE ESCAPE DE MOTORES DE COMBUSTION INTERNA.

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

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

P.A.

18 OCT. 1974

Fernando de Elzaburu  
Por Poderes

14.10.74

FGC

- 14 -