

Int. Cl. B01J 2/02, 37/08



435.551

~~B01J 11/06, F01N 3/14~~

M E M O R I A      D E S C R I P T I V A  
de una Patente de Invención a nombre de:  
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionali  
dad alemana, domiciliada en D 6230 - -  
Frankfurt/Main-80 (ALEMANIA); por:"PROCE  
DIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATA  
LIZADOR CON SOPORTE".

-----ooo000ooo-----

El presente invento concierne a un procedimiento pa  
ra la preparación de un catalizador con soporte.

5

Para la oxidación de monóxido de carbono y de hi -  
drocarburos se utilizan catalizadores que, como componentes  
activos, contienen o bien metales nobles del grupo 8 del Sis  
tema Periódico o bien óxidos mixtos, por ejemplo de cobre, de  
manganeso y de níquel, concediéndose la preferencia por razo  
nes de precio a los óxidos mixtos en el caso de un empleo am  
plio de dichos catalizadores, por ejemplo, para la purifica  
ción de gases de escape de automóviles. Los catalizadores a  
emplear para la purificación de gases de escape de automóvi  
les deben ser resistentes al desgaste, resistentes a los cho

10



ques térmicos y estables en estado sinterizado y deben tener una temperatura de iniciación de actividad en lo posible menor de 200°C así como una actividad constante incluso con calentamiento durante largo tiempo a al menos 800°C.

5 De la memoria de patente de los Estados Unidos número 3.493.325 se conoce un catalizador con soporte para la oxidación catalítica de gases de escape procedentes de motores de combustión, cuyo soporte puede consistir por ejemplo en óxido de aluminio del tipo de gel o activado. Sobre el soporte pueden estar aplicados, en calidad de componentes activos, óxidos  
10 de cobre, níquel, cobalto, hierro, cromo, manganeso o sus mezclas.

El catalizador con soporte descrito en la memoria de patente alemana número 1.272.896 consiste en un soporte que  
15 contiene por lo menos 30% en peso de óxido de aluminio junto con óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos así como materiales de carga estables frente al calor. Sobre el soporte pueden estar aplicados como componentes activos, entre otros materiales, óxidos de cobre, níquel, cobalto, manganeso o cerio.  
20

En los catalizadores conocidos es desventajoso el hecho de que éstos poseen actividades diferentes cuando son cargados o solicitados con un gas oxidante o cuando lo son con un gas reductor. Así, estos catalizadores son muy activos cuando son puestos en contacto con el gas a oxidar en mezcla con  
25 una cantidad estequiométrica o un poco inferior a la estequiométrica de oxígeno, mientras que los catalizadores pierden una parte de su actividad cuando la mezcla de gases contiene oxígeno.



no en exceso.

Por lo tanto, en los catalizadores conocidos es necesario ponerlos en contacto con el gas a oxidar en mezcla con una cantidad de oxígeno tal que corresponda estequiométricamente a su contenido de monóxido de carbono y de hidrocarburos, -  
5 con el fin de mantener por un lado a los catalizadores en estado activo y lograr por otro lado una completa combustión del gas a oxidar. Dado que el contenido de monóxido de carbono y de hidrocarburos en los gases de escape de motores de combustión es  
10 ta oscilando continuamente, esta condición sólo puede ser satisffecha con un gran gasto en aparatos - cuando lo puede ser.

Es por lo tanto misión del presente invento proporcionar un procedimiento para la preparación de un catalizador con soporte cuya actividad sea independiente de la concentración de oxígeno de la mezcla de gases puesta en contacto con él,  
15 y que además de ello tenga una baja temperatura de iniciación de actividad.

Esto se logra de acuerdo con el invento haciendo que el catalizador con soporte consista en óxido de aluminio parcialmente transformado en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como soporte, sobre el cual  
20 se aplica en calidad de componente activo de 0,2 a 10% en peso de cerio en forma de óxido.

Además, el catalizador con soporte obtenido por el procedimiento de acuerdo con el invento puede también estar caracterizado a elección, porque:  
25

- a) el óxido de aluminio es pobre en álcalis;
- b) el óxido de aluminio contiene como máximo 0,2% en peso de álcalis;
- c) sobre el soporte está aplicado 0,5 a 8% en peso de cerio



en forma de óxido.

Un procedimiento para la preparación del catalizador con soporte de acuerdo con el invento puede estar caracterizado porque se comprime óxido de aluminio que contiene agua o un óxido de aluminio anhidro inestable para formar cuerpos moldeados; porque se calcinan los cuerpos moldeados durante 10 a 20 horas a temperaturas entre 1000 y 1250°C, porque se impregnan los cuerpos moldeados calcinados con una solución acuosa de una sal de cerio de un ácido fácilmente descomponible; porque se seca a 130 hasta 150°C la sal de cerio aplicada sobre los cuerpos moldeados; porque la sal de cerio secada situada sobre los cuerpos moldeados se descompone por calentamiento escalonado a temperaturas de 200 a 300°C y de 450 a 550°C, y porque a continuación los cuerpos moldeados que contienen óxido de cerio se calcinan a temperaturas de 700 a 900°C.

Además de ello, el procedimiento para la preparación del catalizador con soporte de acuerdo con el invento puede también estar caracterizado, a elección, porque:

d) se utiliza bohemita en calidad de óxido de aluminio que contiene agua;

e) se utiliza  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  como óxido de aluminio anhidro inestable;

f) se comprime el óxido de aluminio con adición de grafito;

g) se añade 3 a 10% en peso, preferiblemente 5% en peso, de grafito;

h) se elimina el grafito por combustión antes de la calcinación de los cuerpos moldeados;



- i) se elimina el grafito por combustión a temperaturas de 550 a 750°C, preferiblemente a 650°C;
- j) la sal de cerio de un ácido fácilmente descomponible es el nitrato.

5 El catalizador con soporte de acuerdo con el invento es apropiado especialmente para la oxidación de monóxido de carbono y de hidrocarburos con oxígeno en exceso, con lo cual se garantiza una combustión total de las sustancias mencionadas.

10 En este caso es especialmente importante el soporte que consiste en óxido de aluminio parcialmente transformado en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ya que es esencialmente menor la actividad catalítica de un catalizador con soporte, que tiene óxido de cerio como componente activo, sobre óxido de aluminio monohidrato incompletamente sometido a deshidratación o sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con elevado grado de cristalinidad.

15 Además de ello, el óxido de aluminio que sirve como soporte debe ser pobre en álcalis, ya que los álcalis aumentan la temperatura de iniciación de actividad del catalizador con soporte.

20 La sal de cerio que sirve para la aplicación del componente activo por impregnación con una solución acuosa, debe tener un anión que sea eliminable totalmente en la subsiguiente calcinación. Mientras que el nitrato es especialmente apropiado en el presente caso, la utilización de sulfato de cerio conduce a catalizadores con actividad retardada.

25 Convenientemente se impregna el soporte precisamente con una cantidad de solución de sal de cerio que corresponde a



su volumen de poros. Con este modo de trabajo el contenido de cerio del catalizador con soporte se deduce de la concentración de la solución de sal de cerio utilizada para la impregnación, así como del volumen de poros.

Es importante para una baja temperatura de iniciación de actividad del catalizador de acuerdo con el invento, la utilización de una sal de cerio con elevado grado de pureza para su preparación. Sales preparadas a partir del denominado metal mixto con cerio no son por lo tanto apropiadas.

Se obtienen catalizadores con soporte especialmente muy valiosos cualitativamente, de acuerdo con el invento, si el secado de la sal de cerio aplicada sobre el soporte se efectúa durante un período de tiempo muy largo, por ejemplo de 16 a 64 horas.

En los siguientes ejemplos se utilizaron en cada caso catalizadores con soporte en forma de cuerpos moldeados cilíndricos de 3 mm de diámetro y 3 mm de longitud, en presencia de los cuales se oxidaron 17 Nl (litros en condiciones normales), por ml de catalizador y hora, de una mezcla de gases de ensayo con 3% en volumen de  $O_2$ , 2% en volumen de CO, 1000 ppm de n-hexano, 2,5% en volumen de vapor de agua, el resto  $N_2$ , habiendo sido calentada previamente la corriente de gas de ensayo tomando en consideración la temperatura de medición prevista en cada caso. En el gas oxidado se determinó el contenido residual de CO y de n-hexano, y a partir de ello se calculó el grado de transformación porcentual de estos dos componentes.

Como medida para la actividad del catalizador se hizo



uso de las temperaturas a las que habían reaccionado 50 ó 90% del CO o del n-hexano para formar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (U<sub>50</sub> CO; U<sub>90</sub> CO; U<sub>50</sub> Hex; U<sub>90</sub> Hex).

EJEMPLO 1 (Ejemplo comparativo)

5                    Se sometió a secado Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O hasta una des -  
composición incipiente del nitrato y se le comprimió para formar cuerpos moldeados. Los cuerpos moldeados por compresión -  
fueron calentados, en cada caso durante 10 horas con aportación de aire, a 500 hasta 800°C. La determinación de actividad dio  
10 como resultado:

U <sub>50</sub> CO = 430°C	U <sub>50</sub> Hex = 560°C
U <sub>90</sub> CO = 540°C	U <sub>90</sub> Hex = 660°C

EJEMPLO 2 (De acuerdo con el invento)

15                    Se suspendió en agua  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de aluminio "C" de la firma Degussa) para la densificación o consolidación del material. La papilla espesa resultante fue secada y, tras añadirse 3% en peso de grafito, fue molida. Los cuerpos moldeados comprimidos a partir de este material fueron calentados primero a 650°C con el fin de eliminar el grafito por combustión y  
20 luego fueron calcinados a 1100°C durante 20 horas. El soporte preparado de este modo fue impregnado con solución de nitrato de cerio trivalente. El soporte impregnado fue secado a 140°C durante 64 horas. La descomposición del nitrato de cerio sobre el soporte se efectuó por calentamiento durante tres horas a -



370

250°C y por calentamiento durante 10 horas a 500°C. Finalmente, los cuerpos moldeados que contenían óxido de cerio fueron calcinados a 800°C durante 10 horas. De esta manera se prepararon catalizadores con soporte que tenían 2, 4 y 6 % en peso de Ce. La determinación de su actividad dio como resultado:

5

	Contenido de Ce, en % en peso		
	2	4	6
$U_{50} CO [^{\circ}C]$	190	170	160
$U_{90} CO [^{\circ}C]$	270	240	205
$U_{50} Hex [^{\circ}C]$	565	540	505

10

EJEMPLO 3 (De acuerdo con el invento)

15

Se sometió a transformación  $\delta-Al_2O_3$  (óxido de aluminio "C" de la firma Degussa) tal como se indica en el Ejemplo 2, para formar cuerpos moldeados. Después de haber eliminado por combustión el grafito utilizado como agente auxiliar de compresión se calcinaron diferentes porciones de los cuerpos moldeados, en cada caso durante 20 horas, a temperaturas de 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 y 1300°C. A continuación, sobre el correspondiente soporte de acuerdo con el -

20

Ejemplo 2 se aplicó 6% en peso de Ce. La determinación de la actividad de los catalizadores obtenidos dió como resultado:



	Temperatura de calcinación del material de soporte en °C	[°C]			
		U <sub>50</sub> CO	U <sub>90</sub> CO	U <sub>50</sub> Hex	U <sub>90</sub> Hex
5	(950)	500	730	620	740
	1000	450	580	620	740
	1050	260	380	560	700
	1100	160	205	505	640
	1150	190	270	560	670
	1200	190	305	565	680
10	1250	240	350	570	690
	(1300)	270	390	600	730

EJEMPLO 4 (De acuerdo con el invento)

Se sometió a transformación bohemita (AlOOH) con un contenido de sodio de 0,03% en peso tal como se indica en el Ejemplo 2, para formar cuerpos moldeados. Después de haber eliminado por combustión el grafito utilizado como agente auxiliar de compresión se sometieron a calcinación diferentes porciones de los cuerpos moldeados, en cada caso durante 20 horas, a 900, 1000, 1100, 1200 y 1250°C. A continuación sobre el correspondiente soporte de acuerdo con el Ejemplo 2 se aplicó 6% en peso de Ce. La determinación de la actividad de los catalizadores obtenidos dió como resultado:

	[°C]	Temperature de tratamiento de calcinación del material de soporte en °C.				
		900	1000	1100	1200	1250
U <sub>50</sub> CO		460	420	400	360	280
U <sub>90</sub> CO		610	530	510	450	450
U <sub>50</sub> Hex		590	600	580	610	600



EJEMPLO 5 (Soporte que contiene álcalis)

El catalizador con soporte preparado de acuerdo con el Ejemplo 2, fue impregnado posteriormente con una cantidad de solución de carbonato de potasio tal que aquél contenía -  
5 0,5 % en peso de  $K_2CO_3$ ; se secó a  $140^\circ C$  y a continuación se calcinó durante 10 horas a  $800^\circ C$ . La determinación de la actividad dió como resultado:

$$U_{50 CO} = 335^\circ C$$

$$U_{90 CO} = 450^\circ C$$

$$U_{50 Hex} = 620^\circ C$$

10 EJEMPLO 6 (Soporte que contiene álcalis)

Se sometió a transformación bayerita ("Martifin" de la firma Martinswerk, Bergheim) que, debido a su procedimiento de preparación, contenía aproximadamente 0,25% en peso de sodio, tal como se indica en el Ejemplo 2, para formar cuerpos  
15 moldeados. Después de eliminar por combustión el grafito utilizado como agente auxiliar de compresión se calcinaron diferentes porciones de los cuerpos moldeados en cada caso durante 20 horas a  $900$ ,  $1000$ ,  $1100$ ,  $1200$  y  $1300^\circ C$ . A continuación, sobre los correspondientes soportes de acuerdo con el Ejemplo 2 se  
20 aplicó 6% en peso de Ca. La determinación de la actividad de los catalizadores obtenidos dió como resultado:



[°C]	Temperatura de calcinación del material de soporte en °C				
	900	1000	1100	1200	1300
U <sub>50</sub> CO	510	430	410	320	330
U <sub>90</sub> CO	620	510	530	450	460
U <sub>50</sub> Hex	590	570	610	600	610

5 EJEMPLO 7 (Sal de cerio más difícilmente descomponible)

Se preparó un catalizador de acuerdo con el Ejemplo 2 con 6% en peso de Ce, con la diferencia de que se utilizó sulfato de cerio en lugar de nitrato de cerio. Con este catalizador se llevaron a cabo una serie de determinaciones de actividad, calcinándose en cada caso durante 10 minutos a 800°C entre las diferentes determinaciones del catalizador bajo la mezcla de gases de ensayo.

10

Determinación	U <sub>50</sub> CO [°C]	U <sub>90</sub> CO [°C]	U <sub>50</sub> Hex [°C]
1	430	530	590
2	350	450	580
3	290	390	560
4	260	360	540
5	240	340	530
6	220	330	530

15



EJEMPLO 8 (Mezclas de metales de tierras raras)

Se prepararon catalizadores de acuerdo con el Ejemplo 2 con un contenido de 6% en peso de metales de tierras raras, utilizándose en lugar de nitrato de cerio soluciones de sales que habían sido preparadas disolviendo en ácido nítrico metales mixtos con cerio según

Aleación A:	56 % de Ce	o	Aleación B:	49 % de Ce
	28 % de La			23 % de La
	10 % de Nd			15 % de Nd
	4 % de Pr			12 % de Pr + Y
	2 % de otros metales de tierras raras;			1 % de otros metales de tierras raras.

La determinación de la actividad dió como resultado:

	Aleación de metal mixto con cerio	
	A	B
$U_{50 CO} [^{\circ}C]$	280	330
$U_{90 CO} [^{\circ}C]$	380	430
$U_{50 Hex} [^{\circ}C]$	550	525

EJEMPLO 9 (Tiempo de calcinación, temperatura de calcinación)

El catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 2, cuya determinación de actividad dió como resultado:

$$U_{50 CO} = 160^{\circ}C$$

$$U_{90 CO} = 205^{\circ}C$$

$$U_{50 Hex} = 505^{\circ}C$$



manifestó después de calcinación durante 13 horas a 1100°C la siguiente actividad:

$$U_{50 \text{ CO}} = 185^{\circ}\text{C}$$

$$U_{90 \text{ CO}} = 280^{\circ}\text{C}$$

5

$$U_{50 \text{ Hex}} = 530^{\circ}\text{C}$$

Si el catalizador, en la preparación de acuerdo con el Ejemplo 2 después de la descomposición de la sal de cerio es calentado sólo a 300 hasta 400°C, en lugar de efectuarse la calcinación a 700 hasta 900°C dicho catalizador tiene la siguiente actividad:

10

$$U_{50 \text{ CO}} = 185^{\circ}\text{C}$$

$$U_{90 \text{ CO}} = 355^{\circ}\text{C}$$

$$U_{50 \text{ Hex}} = 535^{\circ}\text{C}$$

#### EJEMPLO 10

15

Cloruro de aluminio básico  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  ("Lo-cron" de la firma Farbwerke Hoechst AG) fue disuelto en agua, y a la solución se añadió nitrato de cerio en la cantidad que era necesaria para obtener un catalizador con 6% de Ce. Luego se agregó a la solución amoníaco para la precipitación en común de los hidróxidos de Al y de Ce. El precipitado fue separado por filtración, lavado con agua y secado. Después de añadir 5% en peso de grafito, el precipitado secado se comprimió para formar cuerpos moldeados. Tras eliminar el grafito por combustión a 650°C los cuerpos moldeados fueron calcinados a 800°C durante 20 horas. La determinación de la actividad indicó:

20

25



$$U_{50} CO = 330^{\circ}C$$

$$U_{90} CO = 450^{\circ}C$$

$$U_{50} Hex = 540^{\circ}C$$

$$U_{90} Hex = 640^{\circ}C$$

5

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

10 1.- Procedimiento para la preparación de un catalizador con soporte, caracterizado porque se comprime óxido de aluminio que contiene agua o un óxido de aluminio anhidro inestable, para formar cuerpos moldeados; porque se calcinan los cuerpos moldeados durante 10 a 20 horas a temperaturas de 1000 a 1250°C; porque los cuerpos moldeados calcinados se impregnan con la solución acuosa de una sal de cerio de un ácido fácilmente descomponible; porque la sal de cerio aplicada sobre los cuerpos moldeados se seca a 130 hasta 150°C; porque la sal de cerio secada situada sobre los cuerpos moldeados se descompone por calentamiento escalonado a temperaturas de 200 a 300°C y de 450 a 550°C, y porque a continuación los cuerpos moldeados que contienen óxido de cerio se calcinan a temperaturas de 700 a 900°C.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de óxido de aluminio que contiene agua se utiliza bohemita.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de óxido de aluminio anhidro inestable se utiliza  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

25



4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se comprime el óxido de aluminio con adición de grafito.

5 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se añade 3 a 10% en peso, preferiblemente 5% en peso de grafito.

6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se elimina el grafito por combustión antes de la calcinación de los cuerpos moldeados.

10 7.- Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque se elimina el grafito por combustión a temperaturas de 550 a 750°C, preferiblemente a 650°C.

15 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la sal de cerio de un ácido fácilmente descomponible es el nitrato.

9.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR CON SOPORTE".

20 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 MAR. 1975:

CARLOS FERNANDEZ CANDELAB  
P.P.