



19 ES	11 21	NUM. RC <b>451362</b>	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 9-9-76	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.841  
Case Nº 73/98/100/  
B-1118  
Div.

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
423.093	10-12-73	EE.UU.
423.095	10-12-73	" "
423.114	10-12-73	" "
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	BOIJ	Nº 432.719
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO PARA LA COMBUSTION DE UN COMBUSTIBLE CARBONADO"		
71 SOLICITANTE (S)		
ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
430 Mountain Avenue, Murray Hill, Nueva Jersey, Estados Unidos de America.		
72 INVENTOR (ES)		
Saul G. Hindin, George R. Pond y Joseph C. Dettling.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

La presente invención se refiere a composiciones catalizadoras y a métodos para su preparación y uso. En particular, esta invención se refiere a composiciones catalizadoras caracterizadas por una alta estabilidad que les permite así mantener una buena actividad catalítica.

Las composiciones catalizadoras exhiben un área superficial relativamente alta por unidad de peso, para permitir que la mayor cantidad posible de reaccionantes entren en contacto con el catalizador. Adicionalmente, el área superficial elevada es importante cuando la composición de catalizador contiene un metal precioso, tal como platino, debido al coste del metal y debido a la dispersión que es necesaria para evitar un indebido crecimiento de los cristallitos metálicos. Es deseable conservar esta elevada área superficial durante prolongados períodos de uso, bajo severas condiciones, que podrían incluir temperaturas de reacción de 1.200°C o superiores.

La alúmina es un excelente y relativamente económico portador o soporte para muchos catalizadores. Muchas formas cristalinas de la alúmina, por ejemplo, la gi, la ca, la gamma, la delta, la eta y la zeta, muestran un área superficial muy alta en relación con su peso. Un serio inconveniente de la alúmina como portador de catalizador es, sin embargo, su temperatura de transición de aproximadamente 1.000 a 1.200°C a la forma alfa, que da como resultado

una reducción sustancial del área superficial. Por lo tanto, es extremadamente deseable estabilizar las composiciones catalizadoras que contienen alúmina basadas en alúminas de área superficial elevada, para evitar sustancialmente la transición a la forma alfa de baja área superficial con una consiguiente pérdida de actividad.

Es, por consiguiente, un objeto de esta invención, proporcionar composiciones catalizadoras así como métodos para su preparación y uso, que muestren estabilidad a la temperatura elevada. Otros objetos y ventajas se harán evidentes a medida que avance la descripción.

En términos generales, la composición catalizadora de esta invención incluye un agregado calcinado, catalíticamente activo, caracterizado por un área superficial de, por lo menos, 20 metros cuadrados por gramo ( $m^2/g$ ) después de calcinación durante 2 horas a una temperatura de 1.200°C, comprendiendo dicho agregado o siendo dicho agregado, un agregado de alúmina en mezcla con óxidos de una naturaleza estabilizadora. Tales óxidos estabilizadores consisten, preferiblemente, en un componente oxidico, que incluye por lo menos dos componentes de óxidos metálicos adicionales y que esté seleccionado de entre el grupo que consiste en

a) un óxido de cromo o de wolframio o mezclas de los mismos y, por lo menos, un óxido de un metal del gru-

po IVB,

b) un óxido de un metal de las tierras raras y, por lo menos, un óxido de un metal del grupo IVB,

5 c) un óxido de un metal de las tierras raras y un óxido de cromo o de wolframio o mezclas de los mismos,

d) un óxido de un metal de las tierras raras, un óxido de cromo o de wolframio o mezclas de los mismos y, además, por lo menos un óxido de un metal del grupo IVB y,

10 e) un óxido de un metal de las tierras raras, un óxido de cromo o de wolframio o mezclas de los mismos y, además, un óxido de calcio, de estroncio, de bario, de silicio, de estaño, o mezclas de dichos óxidos.

En la preparación de la composición catalizadora, el agregado se calcina primeramente a una temperatura de  
15 por lo menos 850°C, a excepción de 500°C para el componente  
óxídico y, seguidamente, se añade al agregado una cantidad  
catalíticamente eficaz de un metal del grupo del platino.  
Una composición catalizadora preparada de acuerdo con esta  
20 invención exhibe una estabilidad a temperatura elevada y,  
por lo tanto, muestra una actividad catalítica en cierto número  
de reacciones a altas temperaturas, particularmente en  
reacciones de combustión a alta temperatura.

El agregado está formado por la calcinación de  
una mezcla íntima de un compuesto de aluminio y de com-  
25 ponentes de óxidos metálicos estabilizadores en forma de un

miembro del grupo expuesto aquí en lo que antecede. Preferiblemente, para ciertos métodos de preparación, el compuesto de aluminio es alúmina, Estos compuestos, como se ha indicado, si no están ya en forma de óxido, deben ser capaces de formar o producir sus respectivos óxidos por calcinación en aire (oxígeno) a una temperatura de por lo menos 850°C, excepto de 500°C para el componente oxidico e). La combinación del óxido de un metal de las tierras raras y del otro óxido metálico u óxidos metálicos puede ser considerada como un componente estabilizador frente a las altas temperaturas para la alúmina.

Las cantidades de alúmina en relación con el componente estabilizador de óxido metálico, es decir la combinación de óxido seleccionada de entre los cinco tipos anteriormente mencionados a) a e) de componentes oxidicos estabilizadores, están reguladas en gran parte por criterios empíricos. Aunque no es conveniente que esta invención sea limitada por la siguiente teoría, un enunciamiento breve puede proporcionar un marco útil para aclarar más la invención. Se piensa que la adición del componente estabilizador a la alúmina o al precursor de la alúmina y la calcinación de la mezcla a una temperatura de por lo menos 850°C, convierte a cualesquiera de los compuestos no óxidos en óxidos y permite que los óxidos del componente estabilizador entren en la red cristalina de la alúmina y eviten o disminuyan sustancialmen-

te la subsiguiente transición a alúmina alfa.

Todas las áreas superficiales en toda la memoria y reivindicaciones subordinadas, se miden por el método B.E.T. o equivalentes. La terminología utilizada para describir los metales aquí mencionados, es decir, las series de los lantánidos o de las tierras raras y los metales del grupo IVB, es la terminología utilizada en relación con la forma larga común de la Tabla Periódica de los Elementos. Por lo tanto, los metales de las tierras raras o de los lantánidos son metales de número atómico comprendido entre 57 y 71, y los metales del grupo IVB son titanio, zirconio, hafnio y torio.

La composición catalizadora puede contener, también, una pequeña cantidad de otros ingredientes, de hasta aproximadamente un 5% en peso del agregado, que pueden servir como promotores, activadores o para otras finalidades, en reacciones de oxidación o de reducción. Tales ingredientes pueden incluir, por ejemplo, manganeso, vanadio, cobre, hierro, cobalto y níquel, generalmente, como óxidos o sulfuros metálicos.

Al agregado calcinado puede dársele cualquier forma deseada, tal como la de polvos, cuentas o gránulos. Esta conformación o fabricación se realiza antes de la calcinación, para favorecer la adhesión de las partículas. Después de la calcinación, se añade al agregado un metal del

grupo del platino. Adicionalmente, el agregado puede ser aplicado o depositado sobre un soporte o substrato relativamente inerte y añadirsele, seguidamente, el metal del grupo del platino, o bien la composición catalizadora puede ser aplicada o depositada sobre el soporte inerte.

Para las composiciones preparadas de acuerdo con esta invención el agregado comprende, generalmente, de aproximadamente un 50% a un 95% en peso de alúmina. Cuando el agregado incluye un óxido de wolframio y/o de cromo, tal óxido o mezcla de óxidos puede estar presente en aproximadamente 2 a 25% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 5 a 15% en peso, del agregado. Los óxidos de los metales del grupo IVB pueden estar presentes en una proporción de aproximadamente 2 a 25% en peso del agregado, preferiblemente entre aproximadamente 5 y 15% en peso. Cuando el agregado incluye uno o más óxidos de metales de las tierras raras, estos pueden constituir aproximadamente el 2 al 25% en peso del agregado, preferiblemente entre aproximadamente el 5 y el 15% en peso. Cuando el agregado contiene óxidos de tierras raras en combinación con mezclas de óxidos de metales del grupo IVB y óxidos de cromo y/o wolframio, tales mezclas pueden estar presentes en una proporción de aproximadamente 5 a 30 por ciento en peso, preferiblemente entre aproximadamente 5 y 15 por ciento en peso, del agregado. Los óxidos de Ca, Sr, Ba, Si y Sn pueden estar presentes en una pro-

porción de aproximadamente 2 a 15 por ciento en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a 15% en peso del agregado. Las mezclas de óxidos de Ca, Sr, Ba, Si y Sn, con óxidos de cromo y/o wolframio, pueden estar presentes en una proporción de aproximadamente 5 a 30% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a 15%, del agregado. Una mezcla de óxidos de metales del grupo IVB y de óxidos de cromo y/o wolframio, puede estar presente en una proporción de aproximadamente 5 a 20% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 5 a 15% en peso, del agregado. Si la cantidad de alúmina es demasiado baja, el agregado resultante no proporcionará un área superficial suficiente para proporcionar actividad catalítica. Si hay presente más alúmina que la indicada, puede ésta no estar estabilizada suficientemente y perder área superficial en la transición a la forma alfa.

Generalmente, para proporcionar las ventajas de esta invención, es necesario que el componente estabilizador esté en asociación íntima con la alúmina durante la calcinación previa. Se puede conseguir una mezcla íntima, por ejemplo, formando una suspensión de alúmina con compuestos solubles en agua de los componentes estabilizadores. Si se desea, se mezcla alúmina hidratada, tal como trihidrato de alúmina, con soluciones acuosas de la mezcla de sales metálicas de esta invención para permitir la absorción de los componentes estabilizadores por la alúmina. Seguidamente,

se recuperan los sólidos de la suspensión y se calcinan para proporcionar el agregado oxidico mixto. La alúmina en partículas está, preferiblemente, en forma finamente dividida o coloidal, para proporcionar el máximo de área de sorción. Por ejemplo, resulta útil un trihidrato de alúmina recientemente precipitado y finamente dividido, que tiene un tamaño de partícula de un 70% a un 90% menor que la malla 325. Cuando se utiliza una alúmina de tamaño de partícula mayor, la sorción de los componentes estabilizadores desde la solución y la subsiguiente calcinación, proporcionarán por lo menos una porción exterior estabilizada de la alúmina.

Otro método de preparar una mezcla íntima de alúmina y componentes estabilizadores, es coprecipitar todos los componentes, incluida la alúmina, desde soluciones acuosas. Son adecuados diversos métodos de coprecipitación. Tales métodos incluyen, por ejemplo, la adsorción superficial, en la que uno o más componentes en forma iónica son sorbidos sobre la superficie de un sólido precipitante y la inclusión, en la cual el compuesto o compuestos coprecipitados tienen dimensiones y una composición química, que encajarán en la estructura cristalina de un sólido precipitante, sin provocar una deformación o distorsión apreciable.

En la coprecipitación, se añade un precipitante adecuado, generalmente, una base, a una solución acuosa de

los compuestos. Esto puede efectuarse, también, por adición coincidente, tanto del precipitante como de la solución de compuesto, a un recipiente que contiene agua. Preferiblemente, el precipitante se selecciona de tal modo que los  
5 compuestos indeseables o innecesarios sean volatilizables y descomponibles por calcinación a 850°C o a temperaturas superiores, o sean eliminables por lavado o por extracción. El precipitante es capaz de iniciar y completar una coprecipitación esencialmente simultánea de los componentes. Son  
10 precipitantes adecuados los compuestos de amonio, tales como hidróxido amónico o carbonato amónico, así como otros hidróxidos y carbonatos de los metales alcalinos.

El precipitante puede estar en solución acuosa diluida o concentrada. La rapidez de adición del precipitante y el grado de agitación utilizado variará, dependiendo  
15 del precipitado deseado. Las soluciones precipitantes diluidas, una lenta adición, y una vigorosa agitación, favorecen generalmente un precipitado de grano más grueso. La temperatura durante la adición del precipitante debe estar comprendida entre aproximadamente 0°C y 90°C. Las temperaturas más  
20 altas producen, generalmente, un precipitado de grano más grueso. El precipitante se añade hasta que se alcanza un pH de aproximadamente 5 a 9,0. En este momento, se recupera de la suspensión la mezcla coprecipitada, se lava si se desea,  
25 y se somete a digestión o se recristaliza, si así se desea.

La mezcla íntima de alúmina y componentes estabilizadores, se calcina a una temperatura de, por lo menos, aproximadamente 850, excepto para el componente oxidico E que se somete a 500°C y, preferiblemente, entre aproximadamente 900 y 1.200°C, pero no a una temperatura tan alta o durante un periodo de tiempo tan prolongado, que se sinterice indebidamente el agregado. Las condiciones de la calcinación son tales que proporcionan un agregado catalíticamente activo, que tenga un área superficial relativamente alta de, por lo menos, aproximadamente 25 m<sup>2</sup> por gramo y, preferiblemente, de por lo menos aproximadamente 75. La calcinación se efectúa, preferiblemente, mientras la mezcla está fuera del soporte y en estado de libre fluencia. Se prefiere esto por razones económicas y para evitar una sinterización indebida.

La calcinación en aire para formar el agregado, y antes de la adición de un metal del grupo del platino, es una parte integrante de la invención de que se trata. Se encuentra que, una mezcla íntima de los componentes estabilizadores de la alúmina, es estable cuando se calcina a tales temperaturas, antes de que se ejecuten cualesquiera operaciones de preparación adicionales. Como, tanto la alúmina como los componentes estabilizadores, están íntimamente mezclados, el calentamiento coincidente en estrecha asociación reduce, sustancialmente, cualesquiera transiciones indesea-

bles de la alúmina. Adicionalmente, la calcinación antes del depósito sobre un substrato inerte, favorece la adherencia del agregado calcinado al substrato, permitiendo así el uso de velocidades espaciales superiores con la composición catalizadora acabada, con menor riesgo de erosión. Además, la calcinación reduce sustancialmente la posibilidad de reacción del componente estabilizador y del componente de alúmina, con el substrato. Cualquiera de tales reacciones entre la alúmina y el substrato favorece la formación de formas inactivas de alúmina, reduciendo de este modo su área superficial y su actividad. Si el componente estabilizador reaccionara con el substrato, reduciría la cantidad efectiva de este componente disponible para la estabilización. Una ventaja adicional de tal calcinación es de carácter económico, debido a que se requiere menos calor en los hornos de menor tamaño para calcinar el agregado en polvo resultante antes de que sea colocado sobre un soporte inerte. Además, es esencial que la calcinación se lleve a cabo antes de la adición de un componente de metal del grupo de platino, para evitar la pérdida de tal componente por oclusión.

Compuestos que contienen aluminio adecuados, son la alúmina, las formas gamma, eta, cappa, delta y zeta de alúmina y, para la coprecipitación, lo son los compuestos de aluminio solubles en agua, tales como sales, por ejemplo,

los haluros de aluminio, el nitrato de aluminio, el acetato de aluminio y el sulfato de aluminio. Los óxidos metálicos se añaden a la alúmina en forma de sus precursores solubles en agua. Así, por ejemplo, pueden emplearse sales solubles en agua, tales como nitratos, acetatos, haluros y sulfatos, si son solubles, y similares. Son compuestos solubles en agua adecuados, por ejemplo,  $Zr(NO_3)_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $Zr(SO_4)_2$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $Ti_2(C_2O_4)_3$ ,  $HfOCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ , y  $Ba(C_2H_3O_2)_2$ .

Compuestos solubles en agua de cromo y wolframio que pueden ser utilizados, son, por ejemplo, el acetato de cromo, el nitrato de cromo, los haluros de cromo, el óxido de cromo, (ácido crómico), el oxalato de cromo, y los complejos de cromo, tales como cloruro de cloropentaammin-cromo, haluros de wolframio, oxisales de wolframio, tales como el dioxidicloruro de wolframio, el wolframato de amonio, y similares.

Los compuestos de metales de las tierras raras, que pueden ser empleados para producir el agregado catalítico son, por ejemplo, los compuestos de cerio, lantano, neodimio, samario, praseodimio y similares, así como las mezclas comercialmente asequibles de tierras raras. La tierra rara utilizada es, preferiblemente, el cerio. Si se utiliza una mezcla de tierras raras, la mezcla es preferiblemente una en la que el cerio sea el componente predominante. Los

compuestos de metales de las tierras raras, solubles en agua, adecuados, incluyen los acetatos, haluros, nitratos, sulfatos y similares, por ejemplo,  $Ce(C_2H_3O_2)_3$ ,  $CeBr_3$ ,  $Ce(NO_3)_3$ ,  $Ce_2(SO_4)_3$ ,  $Nd(C_2H_3O_2)_3$ ,  $Sm(NO_3)_3$ , y  $TmBr_3$ .

5                   Se añade un metal del grupo del platino al agregado calcinado, para formar las composiciones catalizadoras de la invención, las cuales resultan ser eficaces para reacción a temperaturas altas, durante prolongados periodos de tiempo. Tales metales se añaden o incorporan, generalmente,  
10 en cantidades suficientes para proporcionar una actividad significativa. Los metales del grupo del platino útiles son el platino, rutenio, paladio, iridio y rodio. La elección del metal y de las combinaciones o aleaciones metálicas, viene regulada, en gran parte, por la actividad, por la especificidad, por la volatilidad, por la desactivación por  
15 componentes específicos, incluidos con los reaccionantes, y por razones económicas.

La cantidad de metal del grupo del platino añadida al agregado calcinado depende, en primer lugar, de los  
20 requerimientos de diseño, tales como la actividad y duración, y, en segundo lugar, de razones económicas. Teóricamente, la cantidad máxima de dicho metal es suficiente para cubrir la máxima cantidad de superficie disponible, sin provocar un crecimiento de los cristalitos metálicos y una pérdida de actividad durante el uso, indebidos. En dicho tratamiento su-  
25

perificial van implicados dos principales fenómenos competitivos. Es conveniente cubrir por completo la superficie del substrato para proporcionar la mayor cantidad de cubrimiento del metal del grupo del platino, obteniendo de este modo una actividad máxima, pero si la superficie fuera completamente cubierta, dicho cubrimiento favorecería el crecimiento entre cristalitos adyacentes, crecimiento que disminuiría entonces el área superficial y reduciría de igual manera la actividad. Por lo tanto, para formular un catalizador práctico, debe conseguirse un equilibrio de máximo cubrimiento unido a una dispersión apropiada. Una antigua consideración en relación con la cantidad del metal del grupo del platino es el tamaño permisible del alojamiento del catalizador. Si el tamaño es pequeño, la cantidad de componente de metal del grupo del platino utilizada se aumenta, preferiblemente, dentro de los límites anteriormente descritos. Por ejemplo, para el tratamiento de los gases de escape de los automóviles, el tamaño permisible es relativamente pequeño, especialmente si se utilizan soportes unitarios del tipo de panal o celular, y si puede ser conveniente una mayor carga. Las razones económicas, como es natural, dictaminan el uso de la menor cantidad posible de componentes de metales del grupo del platino, mientras cumplan con el objetivo principal de favorecer la reacción. Generalmente, la cantidad de metal del grupo del platino utilizada, es

una pequeña porción del agregado catalizador y, típicamente, no excede de aproximadamente un 20% del agregado calcinado. La cantidad puede ser de aproximadamente 0,1 a 20% y, preferiblemente, desde aproximadamente 0,2 a 10%, para  
5 mantener económicamente una buena actividad con un uso prolongado. Estos porcentajes se basan en el peso del agregado calcinado. Si se utiliza el agregado sobre un sustrato inerte, el agregado puede ser, por ejemplo, de aproximadamente un 10% del peso del sustrato y el porcentaje en peso del metal del grupo del platino, en relación con el peso  
10 total del sustrato del agregado, será correspondientemente menor.

Durante la preparación de la composición catalizadora, se pueden utilizar diversos compuestos y/o complejos, así como dispersiones elementales de cualquiera de  
15 los metales del grupo del platino, para conseguir que se deposite el metal sobre el agregado. Se pueden utilizar compuestos o complejos de metales del grupo del platino, solubles en agua. El metal del grupo del platino puede precipitarse desde una solución, por ejemplo, poniendo un sulfuro  
20 en contacto con sulfuro de hidrógeno. La única limitación que existe para los líquidos portadores es que los líquidos no deben reaccionar con el compuesto del metal del grupo del platino y deben ser eliminables por volatilización o descomposición al calentarlos y/o someterlos al vacío subsiguie-  
25

temente, lo que puede ser efectuado como parte de la preparación o durante el uso de la composición catalizadora completada. Son compuestos de metales del grupo del platino, adecuados, por ejemplo, el ácido cloroplatínico, el cloruro de platino y potasio, el tiocianato de platino y amonio, el hidróxido de tetraammin-platino, los cloruros, óxidos, sulfuros y nitratos de metales del grupo del platino, el cloruro de tetraammin-platino, el cloruro de tetraammin-paladio, el cloruro de paladio y sodio, el cloruro de hexaammin-rodio, y el cloruro de hexaammin-iridio. Si se desea una mezcla de platino y paladio, el platino y el paladio pueden estar en forma soluble en agua, por ejemplo, como hidróxidos de aminas, o bien pueden estar presentes como ácido cloroplatínico y nitrato de paladio, cuando se utilizan en la preparación del catalizador de la presente invención. El metal del grupo del platino puede estar presente en la composición catalizadora en las formas elemental o combinada, por ejemplo, como óxido o como sulfuro. Durante el tratamiento subsiguiente, tal como calcinación, o al ser utilizados, esencialmente todo el metal del grupo del platino se convierte en la forma elemental.

Aunque estas composiciones catalizadoras son útiles en muchas reacciones, no son necesariamente equivalentes en todos los procedimientos, ni aquellas que son útiles en el mismo procedimiento, son necesariamente exactamente equiva-

lentes entre sí.

Aunque no es esencial, las composiciones catalizadoras de esta invención tienen, preferiblemente, un soporte o substrato catalíticamente relativamente inerte.

5 Los soportes que pueden emplearse en esta invención son, preferiblemente, estructuras de esqueleto, unitarias, de un tamaño relativamente grande, por ejemplo, estructuras de panel o celulares. Sin embargo, se pueden utilizar formas de menor tamaño de partícula, por ejemplo, gránulos o es-

10 feras. Puede ser alterado el tamaño de estos gránulos, dependiendo del sistema, de su diseño y de los parámetros de la operación en la que hayan de ser utilizadas, pero pueden estar comprendidas en un margen de diámetro de aproximada-

15 mente 0,4 a 12,7 mm, preferiblemente de 0,8 a 6,4 mm; y sus longitudes son de aproximadamente 0,4 a 25,4 mm, preferiblemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 6,4 mm.

Cuando se utiliza un soporte, el agregado calcinado está presente, generalmente, en una pequeña cantidad de la composición catalizadora total, que es usualmente de apro-

20 ximadamente 2 a 30% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a 20% en peso, basado en el peso total del agregado y del soporte. La cantidad utilizada depende de razones económicas, de limitaciones de tamaño y de características de diseño.

25 Estos soportes, tanto si son de tipo de esquele-

to unitario como si son gránulos, están contruidos, pre-  
feriblemente, de un material rígido y sustancialmente iner-  
te, capaz de mantener su forma y resistencia mecánica a  
temperaturas elevadas, por ejemplo de hasta aproximadamen-  
5 te 1800°C. El soporte tiene, típicamente, un coeficiente de  
expansión térmica bajo, una buena resistencia al choque tér-  
mico, y una baja conductividad térmica. Aunque se prefiere  
un soporte que tenga una superficie porosa, la superficie  
puede ser relativamente no porosa, pero, en tal caso, es  
10 conveniente hacer rugosa su superficie para mejorar la adhe-  
rencia de las composiciones depositadas.

El soporte puede ser de naturaleza metálica o  
cerámica, o una combinación de las mismas. Los soportes pre-  
feridos, tanto si son de forma de esqueleto como de otra  
15 forma, están compuestos principalmente por óxidos metálicos  
refractarios que incluyen formas de óxidos combinadas, por  
ejemplo, aluminosilicatos. Materiales de soporte adecua-  
dos incluyen cordierita, cordierita-alúmina alfa, nitruro  
de silicio, carburo de silicio, zircón-mullita, espodúmeno,  
20 alúmina-sílice-magnesia, y silicato de zirconio. Ejemplos  
de otros materiales cerámicos refractarios adecuados son la  
silimanita, los silicatos de magnesio, el zircón, la petali-  
ta, la alúmina alfa, y los aluminosilicatos. Aunque el so-  
porte puede ser una cerámica vítrea, ésta debe estar prefe-  
25 riblemente sin vidriar y puede ser esencialmente por comple-

to de forma cristalina, y caracterizarse por la ausencia de cualquier cantidad significativa de matrices vítreas o amorfas. Además, la estructura puede tener una porosidad considerablemente asequible, que tenga un volumen de poro  
5 para el agua, preferiblemente de, por lo menos, aproximadamente un 10%. Tales soportes se describen en la patente de Estados Unidos número 3.565.830, incorporada aquí como referencia.

El área superficial geométrica o aparente de los  
10 soportes del tipo de esqueleto o de panal, que incluye las paredes de los canales de circulación de gas, es generalmente de aproximadamente 0,5 a 6 y, preferiblemente, de 1 a 5, metros cuadrados por litro de soporte. Este área superficial es suficiente para depositar una cantidad satisfactoria del  
15 agregado o de la composición catalizadora acabada. La pluralidad de canales, aproximadamente 100 a 2.500, preferiblemente de 150 a 500, por 6,5 cm<sup>2</sup> de área de la sección transversal, pueden estar distribuidos por toda la cara de la estructura y, frecuentemente, definen un área abierta de más  
20 de un 60% del área total del soporte. Las paredes deben ser suficientemente gruesas para proporcionar rigidez e integridad a la estructura, mientras mantienen un buen área superficial aparente. El espesor de pared está, por lo tanto, en el margen de aproximadamente 50 a 640 micras. Los canales de  
25 circulación pueden ser de cualquier forma y tamaño compatible

con la deseada área superficial y deben ser suficientemen-  
te grandes para permitir un paso relativamente libre de la  
mezcla de reacción gaseosa; preferiblemente, la longitud  
de los canales es de, por lo menos, aproximadamente 2,5 mm,  
5 para asegurar un contacto o tiempo de permanencia suficien-  
te para provocar la reacción deseada. Aunque los canales  
son generalmente paralelos, pueden ser de direcciones múl-  
tiples y pueden comunicarse con uno o más de los canales ad-  
yacentes.

10 En una manera de preparación de las estructuras  
proporcionadas con las composiciones catalizadoras de esta  
invención, una suspensión acuosa del agregado de alúmina y  
componente estabilizador calcinado y esencialmente insolu-  
ble en agua, se pone en contacto con el soporte. El conte-  
15 nido de sólidos de la suspensión forma un depósito adheren-  
te sobre el soporte y el agregado soportado resultante se  
seca o calcina, por segunda vez, a una temperatura que pro-  
porciona un producto con efecto catalítico relativamente ac-  
tivo. El segundo secado o calcinación tiene lugar a una tem-  
20 peratura suficientemente baja para evitar una indebida sin-  
terización de la mezcla. Las temperaturas de calcinación ade-  
cuadas están comprendidas, generalmente, entre aproximadamen-  
te 300 y 700°C, para asegurar una actividad catalítica sin  
una indebida sinterización, preferiblemente entre aproxima-  
25 damente 400 y 600°C. Después de esta segunda calcinación, el

recubrimiento sobre el soporte tiene un área superficial de, por lo menos, aproximadamente  $75 \text{ m}^2$  por gramo. Se pueden emplear temperaturas más bajas para secar el agregado, si no se efectúa una segunda calcinación.

5                    Después de que el soporte recubierto ha sido secado o calcinado, se añade un componente de metal del grupo del platino para intensificar la actividad catalítica del agregado. El metal del grupo del platino puede ser añadido al soporte recubierto, de la manera previamente descrita. Preferiblemente, esta adición se efectúa desde una  
10 solución acuosa o desde otra solución, para impregnar o depositar el componente de metal del grupo del platino sobre el soporte recubierto.

                   Después de la adición del metal del grupo del platino, la estructura resultante se seca y puede ser cal-  
15 cinada por tercera vez, en condiciones que proporcionen una composición que tenga características que intensifiquen las reacciones seleccionadas. Esta calcinación final estabiliza la composición catalizadora completada, de tal modo que du-  
20 rante las etapas iniciales de uso, la actividad del catalizador no se altere materialmente. La temperatura de esta calcinación final debe ser suficientemente baja para evitar una sinterización sustancial del recubrimiento subyacente, que sería causa de una oclusión sustancial del componente del me-  
25 tal del grupo del platino. Por lo tanto, la calcinación pue-

de ser efectuada a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 300 y 700°C, preferiblemente entre aproximadamente 400 y 600°C.

5 Un método alternativo de preparar las composiciones catalizadoras de esta invención, si se utiliza un soporte relativamente inerte, implica añadir el componente de metal del grupo del platino al agregado calcinado, antes de que el agregado se deposite sobre el soporte. Por ejemplo, se puede preparar una suspensión acuosa del agregado calcinado y añadir el componente de metal del grupo del platino a la suspensión y mezclarlos íntimamente con ella. El componente de metal del grupo del platino puede estar en la forma ya descrita y puede ser precipitado como se ha descrito anteriormente. La mezcla final que contiene el metal del grupo del platino puede ser secada o calcinada a continuación, para proporcionar una composición catalíticamente activa en una forma adecuada para depositarla sobre un soporte o para utilizarla sin depositarla, como catalizador acabado, bien sea en forma finamente dividida o en formas de tamaño grande. Se pueden efectuar como se han descrito anteriormente, calcinaciones o secados subsiguientes. El material calcinado tiene, generalmente, un área superficial de, por lo menos, aproximadamente 25 m<sup>2</sup> por gramo, preferiblemente de, por lo menos, aproximadamente 75 m<sup>2</sup> por gramo.

25 Los siguientes son ejemplos del método general de

preparación de algunos agregados y composiciones catalíticas estabilizados representativos de esta invención. Todos los porcentajes, partes y proporciones, mencionados aquí y en las reivindicaciones subordinadas, serán en peso, a  
5 menos que se indique de otro modo.

#### EJEMPLO I

Se prepara una pasta de agregado estabilizado  
10 de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , disolviendo 3,95 g de  $\text{CrO}_3$  y 12,24 g de nitrato de circonilo (49,03% como  $\text{ZrO}_2$ ) en agua, y se diluye hasta un volumen total de 80,3 ml. Se añaden a la solución, con agitación, 51 g de polvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  activado, continuando la agitación constante durante 10 minutos. Se-  
15 guidamente, se evapora la solución total a sequedad, calentando y agitando, se transfiere a una estufa de secado a  $120^\circ\text{C}$ , y se seca durante la noche. Los sólidos secos se muelen hasta un tamaño menor de 0,81 mm y se calcinan a  $970^\circ\text{C}$  durante una hora. Seguidamente, se ensayan 5 gramos del agregado que contiene 5% de óxido de cromo, 10% de óxido de zirconio y 85% de alúmina, para determinar la retención de área superficial, calcinándolos a  $1200^\circ\text{C}$ , durante 4 horas. Se encuentra que el área superficial después de dicha calcinación,  
20 es de 35,3  $\text{m}^2/\text{gramo}$ .

25

## EJEMPLO II

Una tanda de 2 kg; del agregado del Ejemplo 1, se prepara de la misma manera, a excepción de que se utiliza  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en lugar de  $\text{CrO}_3$ . Los sólidos secos se calcinan durante 4 horas a  $1.000^\circ\text{C}$ . Se mezclan 186 gramos del polvo calcinado así preparado, con 286 ml de agua y 13,9 ml de ácido nítrico concentrado, y se someten a molienda en molino de bolas durante 19 horas, a 68 revoluciones por minuto, en un recipiente de molienda U. S. Stoneware, de 3,8 litros. 330 ml de la pasta resultante, con una densidad de 1,46 gramos por  $\text{cm}^3$  y un pH de 3,57, se diluyen con ácido nítrico al 1% hasta una viscosidad de aproximadamente 8 centipoises. Una estructura de panel, de zircón-mullita, de 25 mm por 76 mm, que tiene aproximadamente 5 corrugaciones por cada  $6,5 \text{ cm}^2$  de área de sección transversal, se sumerge en la pasta diluida y agitada, se seca dejándola escurrir, se sopla con aire, se seca a  $120^\circ\text{C}$  durante 2 horas y media, y se calcina a  $500^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El agregado adherente constituye aproximadamente el 14,6% en peso de la estructura en panel recubierta.

## EJEMPLO III

Una estructura en panel, recubierta con la pas-

ta de agregado de óxido de cromo-óxido de zirconio-alúmina del Ejemplo 1, se prepara como en el Ejemplo 2. La estructura en panel recubierta se sumerge, seguidamente, en una solución que contiene 1.800 gramos de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (35,10 % Pd) disueltos en 5l  $\text{cm}^3$  de agua. Después de mantener durante 30 minutos la estructura en panel sumergida en la solución, metiéndola y sacándola intermitentemente de ella, se saca dicha estructura en panel de la solución, se deja escurrir, y se expulsa el exceso de solución. La estructura en panel, se trata, seguidamente, con  $\text{NaHCO}_3$  al 2% durante una hora, se calienta en esta solución a 95°C durante 15 minutos, para efectuar la hidrólisis. La estructura en panel recubierta se transfiere, seguidamente, a una solución de formiato sódico y se calienta en esta solución para producir el metal. El cilindro se saca del formiato sódico, se expulsa la solución en exceso, y se deja en reposo el cilindro durante la noche. Seguidamente, se lava el cilindro hasta liberarlo de cloruro, utilizando agua desionizada. La estructura en panel resultante impregnada, se deja escurrir, se seca durante la noche a 110°C, y se calcina en corriente de aire, durante 2 horas, a 500°C. El catalizador acabado contiene aproximadamente 0,54 % en peso de paladio.

#### EJEMPLO IV

Se prepara un agregado por coprecipitación. La

composición es la misma que la del Ejemplo 1, es decir, un 10 por ciento de óxido de zirconio, un 5% de óxido de cromo y un 85% de alúmina. Se disuelven en 1 litro de agua, 187,7 gramos de nitrato de aluminio, 6,1 gramos de nitrato de zirconilo (49,03% como  $ZrO_2$ ) y 7,9 gramos de nitrato de cromo, y la solución se transfiere a un embudo de goteo. Se prepara, en un embudo de goteo, una segunda solución que contiene 400 ml de hidróxido amónico (28,3% de  $NH_3$ ) y 1.600 ml de agua. Se añaden 2.500 ml de agua a un vaso de precipitados de 6 litros, con vigorosa agitación mecánica. Seguidamente, la solución de nitratos mezclada, se añade a la temperatura ambiente, el agua del vaso de precipitados, a lo largo de un periodo de aproximadamente 30 minutos. La solución de amoníaco se añade al mismo tiempo que la solución de nitrato, a una velocidad tal que el pH de la suspensión del vaso de precipitados se mantenga a 9,0. Se continúa la agitación durante 15 minutos, después de completada la coprecipitación. La suspensión se deja en reposo durante la noche, se filtra, y se vuelve a poner en suspensión en 2 litros de agua. La segunda suspensión se filtra, se elimina el exceso de agua y se seca a la temperatura ambiente. La torta de filtración se muele hasta la forma de polvo, se seca durante un día a la temperatura ambiente, y durante una noche a 110°C. El área superficial del agregado es buena, después de una calcinación a 1.200°C, durante 2 horas.

Se encontrará que otras combinaciones de óxidos de aluminio junto con mezclas de óxidos de Cr, W y metales del grupo IVB, conservan un buen área superficial después de calcinación a 1.200°C durante 2 horas.

5

#### EJEMPLO V

Se prepara una pasta de agregado estabilizado de  $Nd_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , SrO y  $Al_2O_3$ . Se disuelven en agua, 7,82 g de nitrato de neodimio, 3,95 gramos de  $CrO_3$  (ácido crómico) y 6,13 g de nitrato de estroncio, hasta formar un volumen total de 80,3 ml. Se añaden a la solución, agitando, 51 gramos de polvo de  $Al_2O_3$  activado, continuando la agitación constante durante 10 minutos. La solución total se evapora seguidamente hasta sequedad, calentando y agitando, se transfiere a una estufa de secado a 110°C, y se seca durante la noche. Seguidamente, se trituran los sólidos secos hasta la forma de polvo. A continuación, se ensayan cinco gramos del agregado que contiene 5% de óxido de neodimio, 5% de óxido de cromo, 5% de óxido de estroncio y 85% de alúmina, para determinar la retención del área superficial, por calcinación a 1200°C, durante 4 horas. Se encuentra que el área superficial, después de dicha calcinación, es de 24,0 metros cuadrados por gramo.

25

#### EJEMPLO VI

Se prepara una tanda de agregado, de 2 kg,  
exactamente como en el Ejemplo V. Seguidamente, se calcina  
5 el polvo a unos 750°C durante una hora. Se mezclan 150 gra-  
mos del polvo calcinado así preparado, con 250 ml de agua  
y 11 ml de ácido nítrico concentrado, y se someten a mo-  
lienda en molino de bolas durante 19 horas, a una velocidad  
de 68 revoluciones por minuto, en un recipiente de molienda  
10 U. S. Stoneware, de 3,8 litros. Se diluyen con agua, 275 ml  
de la pasta resultante, hasta una viscosidad de aproximada-  
mente 68 centipoises. En esta pasta diluida se sumerge una  
estructura en panal de cordierita, de 325 cm<sup>3</sup>, que tiene  
aproximadamente 250 pasos de gas paralelos por cada 6,5 cm<sup>2</sup>  
15 de área de sección transversal, se deja escurrir, se sopla  
con aire, se seca a 110°C durante 2 horas y media, y se cal-  
cina a 500°C durante 2 horas. El agregado adherente se apli-  
ca como recubrimiento sobre la estructura en panal.

#### 20 EJEMPLO VII

Se prepara una estructura en panal, recubierta  
con una pasta de agregado de óxido de neodimio-óxido de  
cromo-óxido de estroncio-alúmina, como en el Ejemplo 6. La  
25 estructura en panal recubierta se sumerge, seguidamente, en

aproximadamente 420 ml de una solución que contiene  $H_2PtCl_6$  y  $Na_2PdCl_4$ , siendo las concentraciones de cada uno de estos compuestos tales que haya teóricamente 0,9 % en Pd por peso de solución y 0,3 % de Pd por peso de solución.

5 Después de dejar en reposo durante 10 minutos, sacando y metiendo intermitentemente la estructura en panel dentro de la solución, se saca dicha estructura en panel de la solución, se deja escurrir y se expulsa por soplado el exceso de solución. Seguidamente, la estructura en panel se trata

10 con sulfuro de hidrógeno gaseoso durante 15 minutos, y se lava hasta liberarla de cloruros, utilizando agua desionizada. La estructura en panel impregnada resultante se seca durante la noche a  $110^{\circ}C$  y se calcina en corriente de aire durante 2 horas a  $500^{\circ}C$ . El catalizador acabado contiene,

15 tanto platino como paladio.

#### EJEMPLO VIII

Se prepara un agregado que contiene una mezcla

20 de tierras raras comerciales, óxido de cromo, óxido de bario y alúmina. Se disuelven en agua, calentando a  $55^{\circ}C$ , 25,57 gramos de  $Ba(NO_3)_2$ . Esta solución se diluye seguidamente hasta 400 ml, y se añaden a la solución de bario, 255

25 gramos de alúmina comercial que tiene un área superficial de aproximadamente  $300 m^2/g$ . La suspensión se mezcla duran-

te unos 5 minutos, se seca durante una hora con calor, se transfiere a una estufa y se seca durante la noche a 110°C. Se recuperan 285 gramos y éstos se trituran hasta la forma de polvo. Este polvo (mezcla A) se deja aparte para ul-  
5 teriores preparaciones. Se utilizan 7,43 gramos de una mezcla de nitratos de tierras raras, para formar los componentes totales. La composición, convertida en contenido de óxidos teórico, es la siguiente: CeO<sub>2</sub> 48%; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24%; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17%; Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 5%; Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3%, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2%; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,2%; otros, 0,8%.  
10 La mezcla de tierras raras y 3,95 g de CrO<sub>3</sub>, se disuelve en agua y se diluye hasta 70 ml. Se añaden a la solución 57 gramos de la mezcla A, es decir, la mezcla de alúmina-bario, agitando durante 5 minutos. La suspensión se transfiere a un disco o placa de evaporación, se seca con agitación, duran-  
15 te una hora, bajo una lámpara de rayos infrarrojos, se transfiere a una estufa y se seca a 110°C durante la noche. La mezcla seca pesa 63,7 g y contiene un 5% en peso de mezcla de óxidos de tierras raras, un 5% en peso de óxido de cromo, un 5% en peso de óxido de bario y un 85% en peso de alúmina.  
20 La mezcla se tritura hasta la forma de polvo y se calcina una parte de ella a 1.200°C durante 4 horas. El área superficial del polvo calcinado es de 36,4 m<sup>2</sup>/g.

#### EJEMPLO IX

25 Se prepara un agregado que contiene óxido de ce-

rio-óxido de cromo-óxido de bario-alúmina. En 70 ml de  
agua, se disuelven 7,57 gramos de nitrato de cerio y 3,95  
g de  $\text{CrO}_3$  (ácido crómico). Se añaden a la solución, con  
5 agitación constante durante unos minutos, 57 g de la mez-  
cla A, es decir de la mezcla de óxido de bario-alúmina del  
Ejemplo VIII. La solución se evapora seguidamente a sequedad,  
calentando y agitando, se transfiere a una estufa de seca-  
do a  $110^\circ\text{C}$  y, después, se seca durante la noche. Los sólidos  
10 secos que pesan 66 gramos, se trituran hasta la forma  
de polvo. Seguidamente, se calcinan durante 4 horas a  $1.200^\circ\text{C}$ ,  
5 gramos del agregado que contiene un 5% de óxido de cerio,  
un 5% de óxido de cromo, un 5% de óxido de bario y un 85% de  
alúmina. Se encuentra que el área superficial, después de  
dicha calcinación, es de  $86,5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

15

#### EJEMPLO X

Se prepara un agregado de óxido de neodimio,  
óxido de cromo-óxido de bario-alúmina. Se disuelven en agua  
20 7,82 gramos de nitrato de neodimio y 3,95 gramos de  $\text{CrO}_3$   
(ácido crómico), y se diluyen hasta 70 ml. Se añaden a la  
solución 58,20 gramos de la mezcla A (es decir, la mezcla  
de bario-aluminio del Ejemplo 8) y se mezcla la suspensión  
durante 5 minutos. Seguidamente, se evapora la suspensión  
25 hasta sequedad; calentando y agitando, se transfiere a una

estufa de secado a 110°C, y se deja secar durante la noche. Los sólidos secos se trituran hasta la forma de polvo. Una porción del polvo se calcina seguidamente a 1.200°C durante 4 horas. Se encuentra que el área superficial, después  
5 de dicha calcinación, es de 20,9 m<sup>2</sup>/g.

#### EJEMPLO XI

Se prepara un agregado por coprecipitación. La  
10 composición es un 5% de óxido de cerio, un 5% de óxido de cromo, un 5% de óxido de estroncio y un 85% de alúmina. Se disuelven en serie, en un litro de agua 156 gramos de nitrato de aluminio, 3,15 gramos de nitrato de cerio, 2,2 gramos de nitrato de estroncio y 6,6 gramos de nitrato de cromo,  
15 y la solución se transfiere a un embudo de goteo o decantación. Se prepara una segunda solución que contiene 400 ml de hidróxido amónico (28,3% NH<sub>3</sub>) y 1.600 ml de agua y se transfiere a un embudo de goteo. Se añaden 2.000 ml de agua a un vaso de precipitados de 6 litros, con vigorosa agitación  
20 mecánica. La solución de nitrato se añade seguidamente a la temperatura ambiente al agua del vaso de precipitados, a lo largo de un periodo de 30 minutos. Al mismo tiempo, se añade la solución de amoníaco y la solución de nitrato, a una velocidad tal que el pH de la suspensión en el vaso de  
25 precipitados se mantenga a 9,0. Se continúa la agitación du-

rante 15 minutos, después de que se ha completado la coprecipitación. La suspensión se deja en reposo durante la noche y, seguidamente, se filtra y se vuelve a poner en suspensión en 2 litros de agua. La segunda suspensión se filtra, se elimina el exceso de agua y se seca durante 4 días a la temperatura ambiente. La torta de filtración se tritura a mano hasta la forma de polvo, se seca durante un día a la temperatura ambiente, y durante la noche a 110°C. El área superficial es buena, después de la calcinación a 200°C, durante 2 horas.

#### EJEMPLO XII

Se prepara una pasta de agregado estabilizado de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se añaden 7,82 gramos de nitrato de neodimio, 3,95 gramos de  $\text{CrO}_3$  (ácido crómico), a un sol que contiene 10,00 gramos de Ludox LS en 40 ml de agua. Se disuelven los componentes y se añade suficiente agua para formar un volumen total de 80,3 ml. Se añaden a la solución, agitando, 51 gramos de polvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  activada, continuando la agitación constante, durante 10 minutos. Seguidamente, se evapora toda la solución hasta sequedad, calentando y agitando, se transfiere a una estufa de secado a 110°C; y se seca durante la noche. A continuación, se trituran los sólidos secos hasta la forma de polvo. Seguidamente,

se ensayan 5 gramos del agregado que contiene un 5% de óxi-  
do de neodimio, un 5% de óxido de cromo, un 5% de sílice y  
un 85% de alúmina, para determinar la retención de área su-  
perficial, por calcinación a 1.200°C durante 4 horas. Se  
5 encuentra que el área superficial, después de dicha calci-  
nación, es de 34,4 m<sup>2</sup>/g.

#### EJEMPLO XIII

10 Se prepara una pasta de agregado estabilizado  
de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se añaden 7,82 g de nitrato  
de neodimio y 3,95 gramos de CrO<sub>3</sub> (ácido crómico), a una so-  
lución compuesta por 5,03 gramos de cloruro estannoso di-  
suelto en 20 ml de agua y 1 ml de ácido clorhídrico concen-  
15 trado. Se disuelven los componentes y se añade suficiente  
agua para formar un volumen total de 80,3 ml. Se añaden, agi-  
tando, 51 g de polvo de alúmina activada a la solución, con-  
tinuando la agitación constante durante 10 minutos. Segui-  
damente, se evapora toda la solución hasta sequedad, calen-  
20 tando y con agitación, se transfiere a una estufa de secado  
a 110°C, y se deja secar durante la noche. A continuación,  
se trituran los sólidos secos hasta la forma de polvo. Se-  
guidamente, se ensayan 5 gramos del agregado que contiene  
5% de óxido de neodimio, 5% de óxido de cromo, un 5% de óxi-  
25 do de estroncio y un 85% de alúmina, para determinar la re-

tención de área superficial, por calcinación a 1.200°C durante 4 horas. Se encuentra que el área superficial, después de dicha calcinación, es de 45,9 m<sup>2</sup>/g.

5 EJEMPLO XIV

Se prepara una pasta de agregado estabilizado de CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, disolviendo 17,82 gramos de nitrato de cerio y 14,41 g de nitrato de circonilo, en 628 ml de  
10 agua, hasta formar un volumen total de 632,5 ml. Se añaden, agitando, 275 gramos de polvo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activada a la solución, continuando la agitación constante durante 10 minutos. La solución total se evapora seguidamente hasta sequedad, calentando y con agitación, se transfiere a una estufa de secado a 120°C, y se seca durante la noche. Los sólidos secos  
15 se trituran hasta un tamaño menor de 0,81 mm, y se calcinan a 970°C durante una hora. Se ensayan seguidamente, 5 gramos del agregado que tiene una densidad de 0,476 g por cm<sup>3</sup> y que contiene 3,3 % de óxido de cerio, 3,3% de óxido de zirconio y 93,4% de alúmina, para determinar la retención de  
20 área superficial por calcinación a 1200°C durante 2 horas. Se encuentra que el área superficial después de dicha calcinación, es de 36,6 m<sup>2</sup>/g.

25 EJEMPLO XV

186 gramos del polvo calcinado del Ejemplo XIV se mezclan con 286 ml de agua y 13,9 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, y se someten a molienda en molino de bolas durante 19 horas a 68 revoluciones por minuto, en un recipiente de molienda U. S. Stoneware, de 3,8 litros. Se diluyen con 30 ml de agua, hasta una viscosidad de unos 68 centipoises, 630 ml de la pasta resultante, que tiene una densidad de 1,4 gramos/cm<sup>3</sup> y un pH de 4,45. Una estructura en panal de cordierita, de 325 cm<sup>3</sup>, que tiene unos 250 pasos de gas paralelos por cada 6,5 cm<sup>2</sup> de área de sección transversal, se sumerge en esta pasta diluida, se deja escurrir, se sopla con aire, se seca a 120°C durante 2 horas y media, y se calcina a 500°C durante 2 horas. El agregado adherente constituye aproximadamente el 17% en peso de la estructura en panal recubierta.

#### EJEMPLO XVI

Una estructura en panal, recubierta con una pasta de agregado de óxido de cerio-óxido de zirconio-alúmina, se prepara como en el Ejemplo XV. La estructura en panal recubierta se sumerge, seguidamente, en unos 420 ml de una solución que contiene tanto  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  como  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , siendo las concentraciones de cada uno de ellos tales que haya teóricamente 0,9% de platino por peso de solución y 0,3% de paladio

por peso de solución. Después de dejar en reposo durante 10 minutos, sacando y metiendo intermitentemente la estructura en panel dentro de la solución, se saca la estructura en panel de la solución, se deja escurrir y se expulsa por 5 soplado el exceso de solución. Seguidamente, se trata la estructura en panel con sulfuro de hidrógeno gaseoso durante 15 minutos, y se lava hasta liberarla de cloruro, utilizando agua desionizada. La estructura en panel impregnada resultante se seca durante la noche a 110°C, y se calcina 10 en corriente de aire durante 2 horas a 500°C. El catalizador acabado contiene aproximadamente 0,4% en peso de Pt y 0,1% en peso de Pd.

#### EJEMPLO XVII

15 Una estructura en panel de zircón-mullita se recubre con una pasta de agregado que contiene  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y, seguidamente, se impregna con Pt, utilizando el hidróxido de ammin-platino como fuente de platino. 1200 gra- 20 mos de polvo de alúmina activada, y de un tamaño inferior a la malla 40, se pone en suspensión en un mezclador, con una solución preparada disolviendo 1.263 gramos de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 691 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 156 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  a 75°C. Se añaden lentamente otros 240 ml de agua y se mezcla el 25 conjunto durante media hora, Al final de este tiempo, la

masa es de aspecto uniforme y de color verde oscuro. Seguidamente, se seca la masa a 110°C, se trituran los grandes grumos o terrones que resultan y, a continuación, se seca el material durante 16 horas a esta temperatura. Después de  
5 secar, se trituran los sólidos y se tamizan hasta un tamaño de partícula inferior a 0,42 mm, y el polvo se calcina durante 4 horas a 1.000°C. Se cargan 350 g de polvo en un molino de bolas de 2 litros, y se añaden 350 ml de agua, 7 ml de ácido nítrico concentrado y bolas de cerámica. El molino  
10 se hace rodar durante 16 horas a 99 revoluciones por minuto. El pH de la suspensión es 3,7. Se diluyen 300 ml de la suspensión en 100 ml de agua, que contienen 1 ml de ácido nítrico concentrado. Una estructura en panal de zircón-mullita, de la American Lava Corporation, con aproximadamente  
15 100 trayectorias de flujo por cada 6,5 cm<sup>2</sup> de sección transversal, se sumerge en la pasta diluida y se mantiene en ella durante 1 minuto, sacándose seguidamente y soplándola con aire para eliminar el exceso de pasta. La estructura en panal se seca durante 16 horas a 110°C y, a continuación, se  
20 calcina durante 2 horas a 1.000°C. La estructura en panal enfriada muestra una captación de 16,7 % en peso de pasta de agregado, que tiene una composición de aproximadamente un 60% en peso de alúmina, un 14% en peso de óxido de cromo y un 16% en peso de óxido de cerio. Seguidamente, la estructura  
25 en panal recubierta se sumerge, durante 1 minuto en

una solución acuosa de hidróxido de tetraammin-platino, que  
tiene 0,435 gramos de platino en 184 ml de solución y, se-  
guidamente, se expulsa por soplado el exceso y se seca el  
catalizador a 110°C. Después del secado, se calcina la es-  
5 estructura en panel durante 2 horas a 400°C. La estructura  
en panel final contiene, nominalmente, 0,5% en peso de Pt.

#### EJEMPLO XVIII

10 Una estructura en panel de zircón-mullita se  
recubre con un agregado que contiene  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
y se impregna con Pd, utilizando el hidróxido ammin-pala-  
dio.

15 Este catalizador se prepara exactamente como el  
catalizador del Ejemplo XVII, a excepción de que en lugar  
de platino, la estructura en panel recubierta de pasta se  
sumerge en una solución de hidróxido de paladio tetramina,  
proporcionando una estructura en panel final que contiene,  
generalmente, 0,5% en peso de Pd.

20

#### EJEMPLO XIX

25 Una estructura en panel de alfa-alúmina se re-  
cubre con una composición, preparada por molienda en molino  
de bolas de un polvo de óxido de cerio-óxido de cromo-alúmina

con una solución de nitrato de paladio.

Se preparó un polvo de óxido de cerio-óxido de cromo-alúmina y se calcinó como en el Ejemplo XVII, a excepción de que en lugar de moler el polvo y depositarlo sobre una estructura en panel para depositar subsiguientemente sobre él un metal del grupo del platino, se utiliza un procedimiento diferente. El polvo se muele en molino de bolas, con una solución de nitrato de paladio y agua destilada, durante 17 horas a 114 revoluciones por minuto. Seguidamente, se diluye con un volumen igual de ácido nítrico concentrado, al 1% en agua, y esta pasta diluida se utiliza para sumergir en ella una estructura en panel de alfa-alúmina que tiene 17 corrugaciones por cada 6,5 cm<sup>2</sup>. Después de expulsar el exceso de suspensión, se seca la estructura en panel a 110°C y, seguidamente, se calcina durante 2 horas a 500°C. Admite un 7,4 por ciento en peso de pasta. El bloque recubierto se sumerge nuevamente en una suspensión recientemente preparada del agregado, preparada como se ha indicado anteriormente. Se pesa, después de secar y calcinar, con el resultado de que el bloque contiene 12,0 % en peso de pasta y 0,21% en peso de Pd.

#### EJEMPLO XX

Se prepara un agregado de óxido de cerio-óxido

de cromo-óxido de zirconio-alúmina, disolviendo 22,95 g de  
nitrato de cerio, 18,56 g de nitrato de circonilo y 47,92  
g de nitrato de cromo, en 587,5 ml de agua, hasta un volu-  
men final de 632,5 ml, y se añaden a la solución, con agi-  
5 tación constante durante 10 minutos, 275 g de polvo de alú-  
mina activada. Seguidamente, se evapora la suspensión has-  
ta sequedad, calentando y agitando, se transfiere a una es-  
tufa de secado a 120°C y, después, se deja secar durante la  
noche. Los sólidos secos se trituran hasta un tamaño infe-  
rior a 0,81 mm y se calcinan a 970°C durante una hora. Se-  
10 guidamente, se calcinan, durante 2 horas a 1.200°C, 5 gra-  
mos del agregado que tiene una densidad de 0,958 gramos/cm<sup>3</sup>  
y que contiene un 4% de óxido de cerio, un 4% de óxido de  
cromo, un 4% de óxido de circonio y un 88% de alúmina. Se  
15 encuentra que el área superficial, después de dicha calci-  
nación, es de 29,9 m<sup>2</sup>/g.

#### EJEMPLO XXI

20 191 g de un agregado de óxido de cerio-óxido de  
cromo-óxido de zirconio-alúmina, como se ha preparado en el  
Ejemplo XX, se transfiere a un recipiente de molino de bo-  
las, de 0,95 litros, que contiene 665 g de piedras. Segui-  
damente, se añaden 191 cm<sup>3</sup> de agua más 14,4 cm<sup>3</sup> de ácido ní-  
25 trico concentrado. El conjunto se somete seguidamente a mo-

lienda en el molino de bolas, durante 19 horas, a 66 revoluciones por minuto. La suspensión se vierte, se diluye con 40 ml de agua hasta una viscosidad de 15 centipoises y, seguidamente, se utiliza para recubrir el mismo tipo de estructura en panel que en el Ejemplo XVII y por el mismo procedimiento. El catalizador así preparado, después de calcinación a 500°C, contiene un 13% en peso de agregado, con relación al peso total de la estructura en panel recubierta.

10 EJEMPLO XXII

Se prepara un agregado que contiene una mezcla comercial de tierras raras, óxido de cromo y alúmina. Se utilizan 14,87 gramos de una mezcla de nitratos de tierras raras. La composición convertida al contenido de óxidos teóricos, es la siguiente:  $\text{CeO}_2$  48%;  $\text{La}_2\text{O}_3$  24%;  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  17%;  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  5%;  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  3%;  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  2%;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  0,2%; otros 0,8%. La mezcla de tierras raras y 3,95 gramos de  $\text{CrO}_3$ , se disuelve en agua y se diluye hasta 80,3 ml. Se añaden a la solución, agitando durante 5 minutos, 51 gramos de alúmina que tienen un área superficial de 300 m<sup>2</sup>/gramo después de la trituración. La suspensión se transfiere a una placa de evaporación, se seca con agitación durante una hora, bajo una lámpara de rayos infrarrojos, se transfiere a una estufa y se seca a 110°C durante la noche. La mezcla seca pesaba 65,1

gramos conteniendo un 10% en peso de mezcla de óxidos de tierras raras, un 5% en peso de óxido de cromo y un 85% de alúmina. La mezcla se machaca hasta la forma de polvo y una porción de 5 gramos se calcina a 1.200°C, durante 4 horas. El área superficial del polvo calcinado es de 43,7 m<sup>2</sup>/g.

#### EJEMPLO XXIII

Una estructura en panel de zircón-mullita, de 25 mm x 75 mm, que tiene 12 corrugaciones por cada 6,5 cm<sup>2</sup>, se recubre con un agregado preparado como en el Ejemplo 22, a excepción de que se prepara una tanda de 2 kg y se utiliza nitrato de cromo en lugar de CrO<sub>3</sub>. Una vez pulverizado el polvo seco, se calcina a 1000°C durante 4 horas, para formar un agregado. Se añaden 240 gramos del agregado a un molino de bolas de 4,8 litros, lleno con aproximadamente 4,5 kilos de piedras. Se añaden 432 ml de agua y 18 ml de ácido nítrico concentrado; la suspensión se muele durante 17 horas y se enfría hasta 25°C. La suspensión tiene una densidad de 1,49 y una viscosidad de 12 centipoises. Se añade un 1% de ácido nítrico hasta una densidad de 1,38. Seguidamente, se introduce la suspensión en un recipiente y se agita continuamente. La estructura en panel se sumerge en la suspensión, se expulsa el exceso de ésta por soplado y se seca a 110°C durante la noche. La estructura en panel re-

cubierta se calcina durante 2 horas a 500°C y se pesa. La estructura en panel recoge un 15,3% de agregado, con relación al peso total de la estructura en panel recubierta. Seguidamente, se sumerge la estructura en panel en una solución compuesta por 18 g de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  disueltos en 51 ml de agua, durante media hora. A continuación, se saca la estructura en panel, se expulsa el exceso de solución de paladio, y se hidroliza el depósito en una solución caliente de bicarbonato sódico. La estructura en panel así tratada se lava seguidamente hasta dejarla libre de cloruros y se seca a 110°C durante la noche. La ganancia de peso final de la estructura en panel es de 1,05 % de PdO.

#### EJEMPLO XXIV

Se prepara un agregado por coprecipitación. La composición es la misma que en el Ejemplo XXIII, es decir un 10% de una mezcla de óxidos de tierras raras, un 5% de óxido de cromo y un 85% de alúmina. 187,7 gramos de nitrato de aluminio, 7,4 gramos de la misma mezcla de nitratos de las tierras raras utilizada en el Ejemplo XXII y 7,9 gramos de nitrato de cromo, se disuelven en serie en un litro de agua, y la solución se transfiere a un embudo de goteo. Se preparó una segunda solución que contenía 400 ml de hidróxido amónico (28,3% de  $\text{NH}_3$ ) y 1.600 ml de agua, y se trans-

firió a un embudo de goteo. Se añaden 2.000 ml de agua a un vaso de precipitados de 6 litros, con vigorosa agitación mecánica. Seguidamente, se añade la solución de nitrato a la temperatura ambiente, al agua del vaso de precipitados, a lo largo de un periodo de 30 minutos. La solución de amoníaco se añade al mismo tiempo que la solución de nitrato, a una velocidad tal que se mantenga el pH de la suspensión del vaso de precipitados a 9,0. Después de completada la adición de la solución de nitrato, se encuentra que se han añadido 580 ml de la solución de amoníaco. Se continúa la agitación durante 15 minutos después de completada la coprecipitación. La suspensión se deja en reposo durante la noche y, a continuación, se filtra y se vuelve a poner en suspensión en 2 litros de agua. La segunda suspensión se filtra, se elimina el exceso de agua, y se seca durante 4 días a la temperatura ambiente. La torta de filtración se tritura a mano hasta la forma de polvo, se seca durante un día a la temperatura ambiente, y durante la noche a 110°C. Se recogen 42 g del agregado. El área superficial es buena, después de calcinación a 1.200°C durante 4 horas.

En la Tabla I se exponen composiciones representativas preparadas por los métodos de los Ejemplos anteriores, con referencia particular a los Ejemplos 14 a 24, y en esta tabla se indican los valores de las áreas superfi-

ciales obtenidas después de la calcinación a 1200°C.

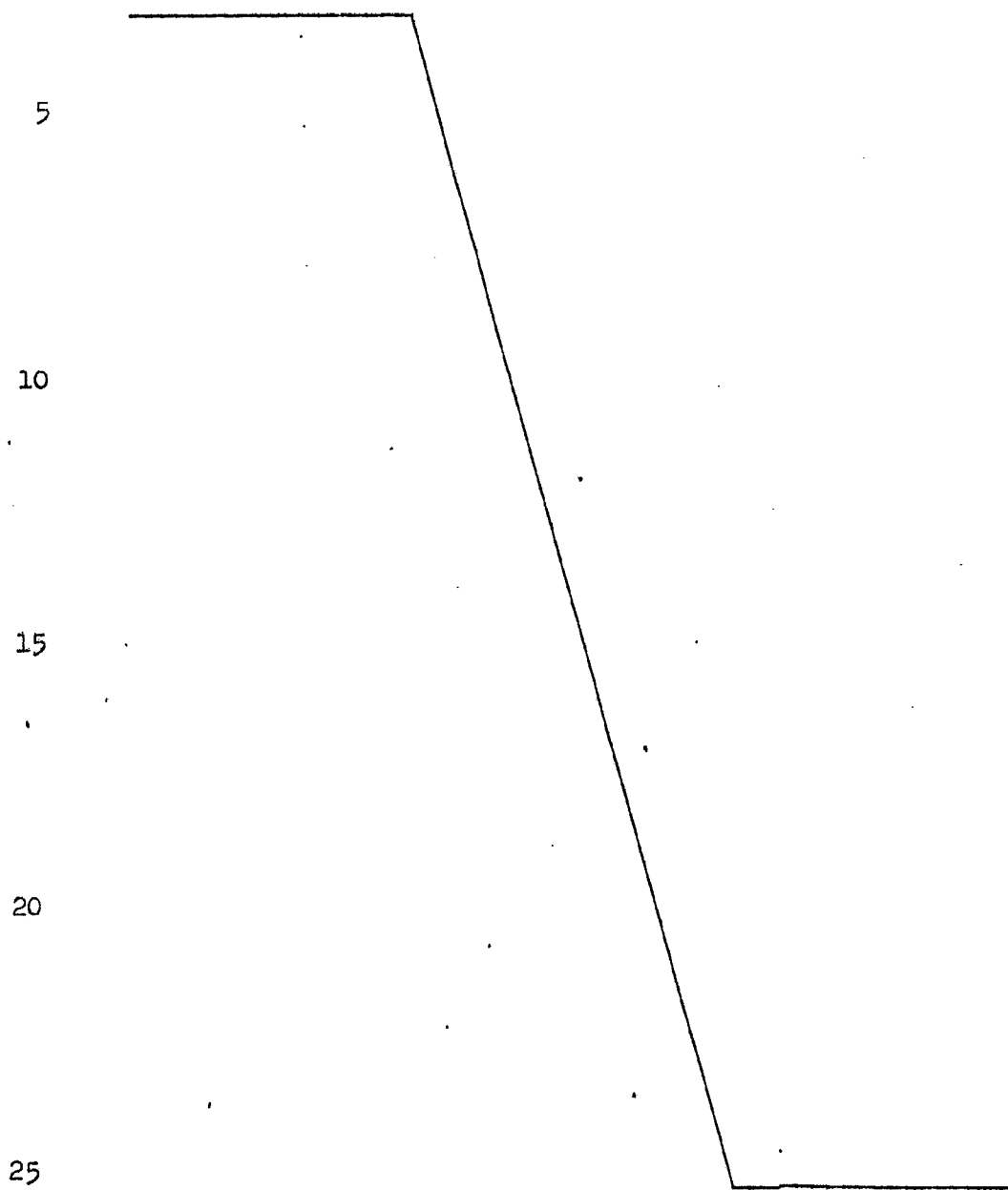


TABLA I

No.	Areas superficiales de los agregados			Composición química %		Calcinación final a 1200°C	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Tierras raras	IVB	VIB	Tiempo, horas	Area superficial, m <sup>2</sup> /g	
1	100	-	-	-	2	8	
2	93,4	3,3% CeO <sub>2</sub>	3,3% ZrO <sub>2</sub>		2	37	
3	88,4	5,0% CeO <sub>2</sub>	6,6% ZrO <sub>2</sub>		2	26,6	
4	88,4	6,6% CeO <sub>2</sub>	5,0% ZrO <sub>2</sub>		2	36	
5	85,4	6,6% CeO <sub>2</sub>	8,0% ZrO <sub>2</sub>		2	40	
6	80,1	6,6% CeO <sub>2</sub>		13,3% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	24	

TABLA I (continuación)

Areas superficiales de los agregados

Nº.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Composición química %			Tiempo, horas	Area superficial, m <sup>2</sup> /g
		Tierras raras	IVB	VIB		
7	85	10% tierras raras *		5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	43,7
8	85	5,4% CeO <sub>2</sub> 2,7% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,9% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	35,3
* Tierras raras						
	CeO <sub>2</sub>	48%	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0%		
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24%	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0%		
	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2%		
	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	5%	otros	0,8%		

TABLA I (continuación)

Areas superficiales de los agregados

No.	Composición química %		Tierras raras	IVB	VIB	Tiempo, horas	Calcinación final a 1200°C
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Area superficial, m <sup>2</sup> /g					
9	85	10% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	28,9
10	88	4% CeO <sub>2</sub>	4% ZrO <sub>2</sub>		4% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	29,9

En la práctica de esta invención, las composiciones catalíticas son particularmente útiles cuando se emplean con la alta temperatura de oxidación de los combustibles carbonados. Por ejemplo, dichas composiciones pueden ser utilizadas ventajosamente en un método que emplea una combustión térmica-catalíticamente soportada de combustible carbonado, como se describe más completamente en la solicitud en tramitación número de serie 358.411, presentada el 8 de Mayo de 1.973, de W. C. Pfefferle, cedida al cesionario de la presente solicitud y la cual solicitud se incorpora aquí como referencia. Este método incluye la combustión esencialmente adiabática de, por lo menos, una porción de un combustible carbonado mezclado con aire, en presencia de una composición catalítica de esta invención, a una temperatura de funcionamiento sustancialmente por encima de la temperatura de autoignición instantánea de la mezcla de combustible y aire, pero inferior a una temperatura que daría como resultado cualquier formación sustancial de óxido de nitrógeno.

Las mezclas inflamables de la mayor parte de los combustibles con aire son, normalmente, tales que arden a temperaturas relativamente elevadas, es decir aproximadamente 1.800°C y superiores, las cuales dan como resultado evidentemente, la formación de cantidades sustanciales de óxidos de nitrógeno ó  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, se forma poco  $\text{NO}_x$  o

ninguno, en un sistema que hace arder el combustible catalíticamente a temperaturas relativamente bajas.

5 Para una reacción de oxidación verdaderamente catalítica, se puede representar gráficamente la temperatura frente a la velocidad de reacción. Para cualquier catalizador y grupo de condiciones de reacción dados, a medida que aumenta inicialmente la temperatura, aumenta también la velocidad de reacción. Este grado de aumento es exponencial con la temperatura. A medida que la temperatura  
10 se eleva más, la velocidad de reacción pasa entonces por una zona de transición, en la que los parámetros limitadores que determinan la velocidad de reacción pasan desde la transferencia catalítica a la transferencia de masa. Cuando la velocidad catalítica aumenta hasta tal grado que los reaccionantes no pueden ser transferidos a la superficie catalítica con suficiente rapidez para ir al mismo paso que la velocidad de reacción catalítica, la reacción pasa al control por transferencia de masa, y las velocidades de reacción observadas cambian mucho menos con aumentos de temperatura  
15 adicionales. Se dice entonces que la reacción está limitada por transferencia de masa. En las reacciones catalíticas controladas por transferencia de masa, se puede distinguir entre un catalizador más activo y un catalizador menos activo debido a que la actividad intrínseca del catalizador no  
20 determina la velocidad de la reacción. Prescindiendo de cual-  
25

quier aumento de actividad catalítica por encima de la requerida para el control por transferencia de masa, no puede conseguirse, para el mismo grupo de condiciones, una mayor velocidad de conversión catalítica.

5                    Se ha descubierto que es posible conseguir una combustión esencialmente adiabática en presencia de un catalizador, a una velocidad de reacción muchas veces mayor que la velocidad limitada por transferencia de masa. Es decir, que la combustión térmica, catalíticamente soportada, 10 sobrepasa a la limitación por transferencia de masa. Si la temperatura de operación del catalizador se aumenta sustancialmente dentro de la región limitada por transferencia de masa, la velocidad de reacción empieza de nuevo a aumentar exponencialmente con la temperatura. Esto es una contradicción 15 aparente de la tecnología catalítica y de las leyes de la cinética de transferencia de masa. Los fenómenos pueden explicarse por el hecho de que la superficie del catalizador y la capa de gas próxima a la superficie del catalizador, están por encima de una temperatura a la cual tiene 20 lugar la combustión térmica a una velocidad mayor que la velocidad catalítica, y la temperatura de la superficie del catalizador está por encima de la temperatura de autoignición instantánea de la mezcla de combustible y aire (definida aquí a continuación). Las moléculas de combustible que 25 entren en esta capa arden espontáneamente sin ser transpor-

tadas hasta la superficie del catalizador. Se cree que a medida que la combustión progresa, la capa se hace más profunda. El gas total se eleva finalmente hasta una temperatura para la cual las reacciones térmicas tienen lugar en toda la corriente de gas, en lugar de solamente cerca de la superficie del catalizador. En este punto, las reacciones térmicas continúan, incluso sin más contacto del gas con el catalizador, al pasar el gas a través de la zona de combustión.

El término "temperatura de autoignición instantánea" para una mezcla de combustible y aire, tal como se utiliza aquí y en las reivindicaciones subordinadas, se define de manera que significa aquella temperatura para la cual el retraso de la ignición de la mezcla de combustible y aire que entra en el catalizador, es despreciable en relación con el tiempo de permanencia en la zona de combustión de la mezcla que está experimentando la combustión.

Este método puede emplear una cantidad de combustible equivalente en valor calorífico a unos 5 a 16 kilos de propano por hora y por litro de catalizador. No hay necesidad de mantener relaciones de combustible a aire en el margen de inflamabilidad y, por consiguiente, la pérdida de combustión (extinción de la llama) debida a variaciones de la proporción de combustible a aire, no es un problema tan grave como en las cámaras de combustión convencionales.

La temperatura de llama adiabática de las mezclas de combustible y aire para cualquier grupo de condiciones, por ejemplo, temperatura inicial y, en menor grado, presión) se establece por la proporción de combustible a aire. Las mezclas utilizadas están, generalmente, dentro del margen de inflamabilidad o están fuera por pobreza de combustible, del margen de inflamabilidad, pero puede haber casos de una mezcla de combustible-aire que no tenga un margen de inflamabilidad claramente definido, pero que tenga, sin embargo, una temperatura de llama adiabática teórica dentro de las condiciones de operación de la invención. Las proporciones del combustible y del aire cargados en la zona de combustión son, típicamente, tales que hay un exceso estequiométrico de oxígeno basado en la conversión completa del combustible en dióxido de carbono y agua. Preferiblemente, el contenido de oxígeno libre es de, por lo menos, aproximadamente 1,5 veces la cantidad estequiométrica necesaria para una completa combustión del combustible. Aunque el método se describe con referencia particular al aire como componente no combustible, se entiende que el oxígeno es el elemento requerido para soportar una combustión apropiada. Si se desea, el contenido de oxígeno del componente no combustible puede variarse y el término "aire" como se utiliza aquí, referirse a los componentes no combustibles de las mezclas. La mezcla de combustible y aire alimentada a la

zona de combustión puede tener un porcentaje de oxígeno libre tan bajo como 10% en volumen o menos, lo que puede ocurrir, por ejemplo, al utilizar como fuente de oxígeno una corriente de desecho en la que se ha hecho reaccionar una porción de este oxígeno. En los funcionamientos de las turbinas, la proporción en peso de aire a combustible cargada al sistema de combustión es, frecuentemente, superior a aproximadamente 30:1 y, algunas turbinas, se diseñan para proporciones de aire a combustible de hasta aproximadamente 200 ó mas:1.

Los combustibles carbonados pueden ser gaseosos o líquidos a la temperatura y presión normales. Combustibles hidrocarbonados adecuados pueden incluir, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos de bajo peso molecular, tales como metano, etano, propano, butano, pentano; gasolina; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, etilbenceno, xileno; nafta; combustibles diésel; combustibles para reactores; otros combustibles a base de destilados medios, combustibles más pesados sometidos a tratamiento hidrogenante; y similares. Entre los otros combustibles carbonados útiles, están los alcoholes, tales como el metanol, el etanol, el isopropanol; los éteres, tales como el éter dietílico, y los éteres aromáticos tales como el éter etilfenílico; y el monóxido de carbono. En la combustión de combustibles diluidos que contienen materiales inertes, por ejemplo, gas de hulla

de bajo poder calorífico, las mezclas de aire y combustible con temperaturas de llama adiabáticas dentro del margen aquí especificado, pueden ser ricas en combustible o pobres en combustible. Cuando se utilizan mezclas ricas en combustible, se puede añadir al efluente de la zona catalizadora, aire o una mezcla adicional de combustible y aire, para proporcionar un exceso global de aire para una combustión completa de los componentes de combustible a dióxido de carbono y agua. Como se ha indicado anteriormente, las reacciones térmicas continúan más allá de la zona catalizadora, siempre que la temperatura del efluente sea sustancialmente superior a la temperatura de autoignición instantánea.

La mezcla de combustible y aire se hace pasar, generalmente, el catalizador en la zona de combustión a una velocidad de gas, antes de la entrada al catalizador o en dicha entrada, superior a la máxima velocidad de propagación de la llama. Esto se puede conseguir aumentando el flujo de aire o mediante un diseño apropiado de la entrada a la cámara de combustión, por ejemplo, disminuyendo el tamaño del orificio. Esto evita el retroceso de llama que provoca la formación de  $\text{NO}_x$ . Preferiblemente, esta velocidad se mantiene en la zona adyacente a la entrada al catalizador. Las velocidades de gas lineales adecuadas son, generalmente, superiores a aproximadamente 1 metro por segundo, pero debe en-

tenderse que se pueden requerir velocidades considerablemente mayores, dependiendo de factores tales como la temperatura, la presión y la composición. Por lo menos una porción significativa de la combustión ocurre en la zona catalítica y puede ser esencialmente sin llama.

El combustible carbonado, el cual cuando se quema con una cantidad estequiométrica de aire (composición atmosférica) a la temperatura de entrada de la cámara de combustión, tiene, generalmente, una temperatura de llama adiabática de, por lo menos, aproximadamente 1.800°C, arde en la zona catalizadora de una manera esencialmente adiabática. Aunque la temperatura de autoignición instantánea de un combustible típico puede ser inferior a unos 1.100°C, resulta extremadamente difícil conseguir una combustión adiabática estable del combustible por debajo de unos 1.800°C en los sistemas de combustión primaria que se utilizan en la práctica. Es por esta razón, por lo que incluso con turbinas de gas limitadas a temperaturas de operación de 1.100°C, la combustión primaria tiene lugar típicamente a temperaturas de más de 2.200°C. Como se ha indicado anteriormente, la combustión en este método se caracteriza por utilizar una mezcla de combustible y aire, que tiene una temperatura de llama adiabática sustancialmente superior a la temperatura de autoignición instantánea de la mezcla, pero inferior a una temperatura que daría como resultado una formación substan-

cial de  $\text{NO}_x$ . Los límites de temperatura de esta llama adiabática vienen gobernados en gran parte por el tiempo de permanencia y por la presión. Generalmente, las temperaturas de llama adiabáticas de las mezclas se encuentran en el margen de aproximadamente 925°C a 1760°C y, preferiblemente, son de aproximadamente 1.100°C a 1.650°C. Operando a una temperatura muy por encima de los 1760°C, se obtiene como resultado una importante formación de  $\text{NO}_x$ , incluso para tiempos de contacto cortos; esto suprime las ventajas de esta invención en comparación con un sistema térmico convencional. Sin embargo, es conveniente una temperatura más alta dentro del margen de fluido, debido a que el sistema requerirá menos catalizador y las reacciones térmicas serán de uno o más órdenes de magnitud más rápidas, pero la temperatura de llama adiabática empleada puede depender de factores tales como la composición deseada del efluente y el diseño general del sistema. Se observará así que un combustible que ordinariamente ardería a una temperatura tan elevada como para formar  $\text{NO}_x$ , arde con éxito dentro del margen de temperaturas definido, sin una formación significativa de  $\text{NO}_x$ .

El catalizador utilizado en este método funciona, generalmente, a una temperatura que se aproxima a la temperatura de llama adiabática teórica de la mezcla de combustible y aire cargada a la zona de combustión. La totalidad

del catalizador puede no estar a estas temperaturas, pero preferiblemente una porción principal de la superficie del catalizador, o esencialmente toda, está a tales temperaturas de operación. Estas temperaturas se encuentran, generalmente, en el margen de aproximadamente 925 a 1760°C, preferiblemente de aproximadamente 1.100°C a aproximadamente 1.650°C. La temperatura de la zona catalizadora se controla mediante el control de la combustión de la mezcla de combustible y aire, y de la temperatura de llama adiabática, así como de la uniformidad de la mezcla. Se pueden mezclar combustibles de energía relativamente más alta con mayores cantidades de aire, a fin de mantener la temperatura deseada en una zona de combustión. En el extremo superior del margen de temperaturas, resultan deseables tiempos más cortos de permanencia del gas en la zona de combustión, con el fin de disminuir la probabilidad de que se forme NO<sub>x</sub>.

El tiempo de permanencia viene gobernado en gran parte por la temperatura, por la presión y por el caudal espacial o volumétrico; y, generalmente, se mide en milisegundos. El tiempo de permanencia de los gases en la zona de combustión catalítica y en cualquier zona de combustión térmica subsiguiente, puede ser inferior a aproximadamente 0,1 segundos, preferiblemente inferior a aproximadamente 0,05 segundos. La velocidad espacial del gas puede estar frecuentemente, por ejemplo, en el margen de aproximadamente

14.000 a 280.000 o más metros cúbicos de gas total (a temperatura y presión normales), por cada 0,028 metros cúbicos de volumen de la zona de combustión total por hora. Para un combustible Diesel que arde en una turbina estacionaria, los tiempos de permanencia típicos podrían ser de aproximadamente 30 milisegundos o menos; mientras que en un motor de turbina para automóvil que quema gasolina, el tiempo de permanencia típico puede ser de aproximadamente 5 milisegundos o menos. El tiempo de permanencia total en el sistema de combustión debe ser suficiente para proporcionar una combustión esencialmente completa del combustible, pero no tan prolongado que dé como resultado la formación de  $\text{NO}_x$ .

Un método que emplea el catalizador de la presente invención está ejemplificado en una serie de operaciones o ensayos, en los que el combustible arde esencialmente por completo y produce un efluente de bajas emisiones. El sistema de combustión comprende una fuente de aire precalentado, suministrado bajo presión. Una porción del aire se hace pasar a través de un tubo hasta la zona de combustión y el resto se utiliza para enfriar y diluir el efluente de combustión. Un combustible de gasolina exenta de plomo se atomiza dentro del aire que pasa a la zona de combustión en contracorriente con el flujo de aire, para asegurar un mezclado íntimo.

En la primera serie de operaciones, el catalizador es del tipo de panel, monolítico, que tiene un diámetro nominal de 152 mm y está dispuesto dentro de un alojamiento metálico en forma de dos piezas separadas, que tienen cada una de ellas canales de circulación paralelos de 57,15 mm de longitud, que se extienden a través de las mismas. Hay un pequeño espacio de aproximadamente 6,35 mm entre estas piezas. Ambas piezas de catalizador tienen aproximadamente 15 canales de circulación por  $\text{cm}^2$  de sección transversal, teniendo las paredes de los canales un espesor de 250 micras. Los catalizadores tienen composiciones similares y están constituidos por un soporte en panel de zircon-mullita, que lleva un revestimiento de agregado de alúmina, óxido de cromo y óxido de cerio, que contiene paladio.

El catalizador para estas operaciones o ensayos se prepara poniendo en suspensión 2.400 gramos de polvo de alúmina activado, de un tamaño de partícula menor de 0,42 mm, en un mezclador, con una solución preparada por disolución de 2.526 gramos de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 1.382 gramos de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 890 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . La mezcla se seca a  $120^\circ\text{C}$  a lo largo de un fin de semana. Los sólidos secos se trituran y se tamizan hasta un tamaño de partícula menor de 0,42 mm y, seguidamente, se calcina el polvo durante 4 horas a  $1.000^\circ\text{C}$ , para formar el agregado de esta invención. Se car-

gan 3.200 gramos del agregado en un molino de bolas de 13 litros, junto con 3.200 ml de agua y 145,4 g de nitrato de paladio. El molino se hace rodar durante 17 horas a 54 revoluciones por minuto. La suspensión resultante tiene una densidad de 1,63 gramos por ml, un pH de 4,20 y una viscosidad de 12 centipoises. 1.625 gramos de la suspensión tal como ha sido recogida, se diluyen con 1.180 ml de una solución al 1% de ácido nítrico. La estructura de panel de zircon-mullita se sumerge en la suspensión diluida y se mantiene en ella durante 1 minuto y, seguidamente, se saca de la pasta y se sopla con aire para eliminar el exceso de la misma. La estructura en panel recubierta se seca durante 16 horas a 110°C y, seguidamente, se calcina durante 2 horas a 500°C. La estructura en panel se enfría y muestra una recogida de un 11,0% en peso de composición.

El catalizador inicial o de aguas arriba del alojamiento, tiene un recubrimiento catalítico que comprende un 13,9% en peso del catalizador. Este recubrimiento está compuesto por un 70% en peso de alúmina, un 14% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y un 16 % en peso de  $\text{CeO}_2$ , basado en estos componentes. El catalizador contiene, también, 0,23 % en peso de paladio (calculado) dispuesto en el agregado. El catalizador siguiente tiene un recubrimiento similar de alúmina, óxido de cerio y óxido de cromo, que constituye un 11,0 por ciento en peso del catalizador. El catalizador contiene también

0,18% en peso de paladio (calculado) dispuesto en el recubrimiento.

5 Se crean los medios para que el combustible mezclado con una porción de la corriente de aire total se ponga en contacto con el catalizador. La porción de la corriente de aire total no mezclada con el combustible, se añade al efluente de la combustión inmediatamente después de su salida de la zona catalizadora. Este aire secundario o de dilución enfría el efluente de combustión y se toman  
10 muestras de la mezcla para su análisis. Hay situados termopares adyacentes a la entrada del catalizador inicial y en la posición de toma de muestras, para detectar las temperaturas de estos puntos.

15 Los catalizadores se llevan hasta la temperatura de reacción, por contacto con aire precalentado y por subsiguiente contacto con la mezcla de aire y combustible, lo que provoca la combustión y eleva adicionalmente la temperatura del catalizador. Los resultados obtenidos utilizando este sistema durante dos periodos de operación de acuerdo  
20 con la presente invención, se indican en la Tabla II siguiente como ensayos A y B respectivamente.

25 Los mismos sistema y procedimiento de reacción se utilizan en los ensayos de combustión adicionales que emplean diferentes piezas de catalizador que están dispuestas en la zona de combustión para proporcionar un espacio de reac-

cción térmica entre las piezas. Los catalizadores tienen soportes en panel de zircón-mullita y el catalizador inicial tiene aproximadamente 90 canales de circulación de gas paralelos por  $\text{cm}^2$  de sección transversal, mientras que el segundo catalizador tiene aproximadamente 15 canales por  $\text{cm}^2$ . La longitud de la trayectoria del flujo de gas del primer catalizador es de 50 mm y la del segundo catalizador es de 25 mm. El espacio libre entre los catalizadores es de 41 mm en la dirección de la circulación del gas.

Los catalizadores son de un diámetro nominal de 152 mm y se preparan como se ha descrito anteriormente para los catalizadores utilizados en los ensayos A y B. Ambos catalizadores contienen un recubrimiento del agregado que comprende un 70% en peso de alúmina, un 16% en peso de  $\text{CeO}_2$  y un 14% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , basados en estos componentes. El recubrimiento del agregado para el catalizador inicial comprende un 13,5 % en peso junto con un 0,26% en peso de paladio dispuestos en el agregado, y el recubrimiento del agregado para el segundo catalizador es de un 15,5 por ciento en peso con un 0,25 % en peso de paladio dispuesto en él. Los resultados obtenidos utilizando este sistema durante dos periodos de funcionamiento de acuerdo con la presente invención, se indican en la Tabla II siguiente, como ensayos C y D respectivamente.

Los datos de la Tabla II ilustran la eficacia del procedimiento de esta invención para proporcionar una combustión esencialmente completa de cantidades relativamente grandes de combustibles para una cantidad dada de catalizador. En estos ensayos no se encuentra retroceso de llama, y los efluentes de la combustión tienen un contenido sumamente bajo de materiales que se consideran como contaminantes atmosféricos indeseables, incluidos los óxidos de nitrógeno.

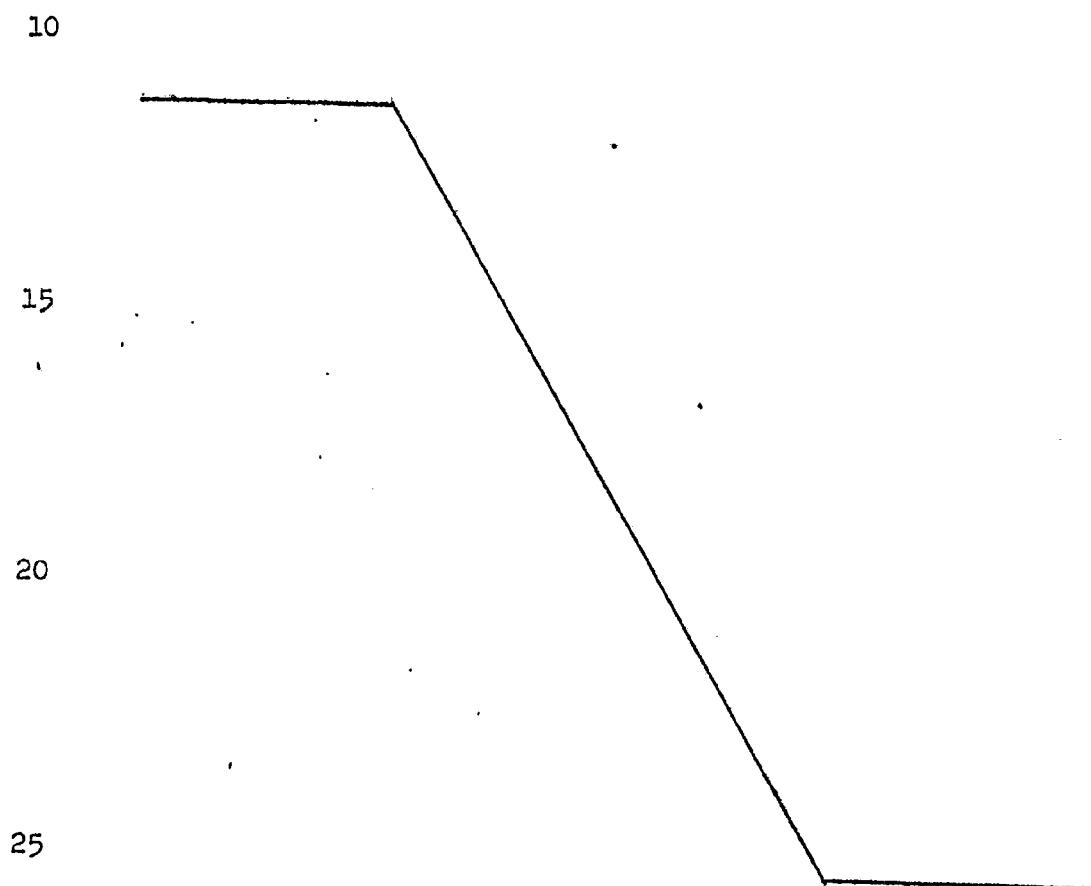


TABLA II

Resultados de la combustión

ENSAYOS	A	B	C	D
<u>Condiciones de reacción</u>				
Velocidad del combustible, kilogramos por hora	28	56	33	52
Velocidad del aire total, kilogramos por segundo	0,35	0,63	0,55	0,82
Cantidad de aire mezclada con el combustible, kilogramos por segundo	0,28	0,5	0,32	0,5
Cantidad de aire de dilución, kilogramos por segundo	0,07	0,14	0,23	0,32
Presión de la corriente de aire, atmósferas	1,9	2,9	3,0	4,3
Velocidad del aire nominal que se aproxima a la entrada del catalizador, metros por segundo	12	15	10,5	10,5
Temperatura de la mezcla de combustible-aire, °C	368	418	471	435
Temperatura del catalizador, °C. (estimada por pirometría de radiación)	1140	1220	1200	1190
Temperatura del efluente de la combustión diluido, °C.	925-1150	980-1205	980-1150	1040-1150
<u>Análisis del efluente de la combustión diluido, partes por millón en volumen</u>				
NO	0,2		0,7	12
CO <sup>x</sup>	85	43	13	12
Hydrocarburos (indicados sobre la base de propano)	6	4	3,5	7

Los catalizadores de esta invención pueden ser utilizados también, para reacciones de oxidación seleccionadas, a temperaturas bajas. En una oxidación típica pueden ser empleados para favorecer la reacción de diversos materiales de alimentación 5, poniendo en contacto el material de alimentación o el compuesto con el catalizador, en presencia de oxígeno libre, preferiblemente oxígeno molecular. Aunque pueden producirse algunas reacciones de oxidación a temperaturas relativamente bajas, muchas de ellas se efectúan a temperaturas elevadas de aproximadamente 150°C a 900°C y, generalmente, estas reacciones tienen lugar con el material de alimentación en fase de vapor. Las alimentaciones son, generalmente, materiales que son susceptibles de oxidación y que contienen carbono y, por lo tanto, pueden ser denominados carbonados, tanto si son de carácter orgánico como inorgánico. Los catalizadores de esta invención son particularmente útiles para favorecer la oxidación de los hidrocarburos, de los componentes orgánicos que contienen oxígeno, por ejemplo aldehidos, ácidos orgánicos y otros productos intermedios de la combustión, tales como monóxido de carbono y similares. Estos materiales están presentes, frecuentemente, en los gases de escape procedentes de la combustión de los combustibles carbonados y, por lo tanto, los catalizadores de la presente invención son particularmente útiles para favorecer la oxidación de tales mate-

5 riales, purificando de este modo los gases de escape. Di-  
cha oxidación puede ser efectuada, poniendo en contacto  
la corriente de gas con el catalizador y con oxígeno libre  
o molecular. El oxígeno puede estar presente en la corrien-  
te de gas como parte del efluente, y puede ser añadido co-  
mo aire o en alguna otra forma deseada que tenga una con-  
centración de oxígeno mayor o menor. Los productos proce-  
dentes de dicha oxidación, contienen una mayor relación en  
10 peso de oxígeno a carbono, que en el material sometido a  
oxidación y en el caso de la purificación de gases de esca-  
pe, estos productos de oxidación final son mucho menos per-  
judiciales que los materiales parcialmente oxidados. En la  
técnica se conocen muchos sistemas de reacción.

15 La presente solicitud que corresponde a las pre-  
sentadas en Estados Unidos de América, el 10 de Diciembre de  
1.973, bajo los números 423.093, 423.095 y 423.114, se aco-  
ge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto so-  
bre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25 Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un método para la combustión de un combustible carbonado, que comprende formar una mezcla íntima de dicho combustible y aire; y poner en contacto dicha mezcla de combustible y aire con un catalizador de oxidación a una temperatura suficiente para hacer que dicha mezcla arda, teniendo dicho catalizador un área superficial de por lo menos 20 m<sup>2</sup>/g, después de calcinación durante 2 horas a una temperatura de 1.200°C, comprendiendo dicho catalizador un agregado calcinado, catalíticamente activo, que consiste en alúmina y en un componente oxidico, que incluye por lo menos dos óxidos metálicos adicionales y que está seleccionado del grupo que consiste en a) un óxido de cromo o de wolfranio o mezclas de los mismos, por lo menos, un óxido de un metal del grupo IVB; 15 b) un óxido de un metal de las tierras raras y, por lo menos, un óxido de un metal del grupo IVB; c) un óxido de un metal de las tierras raras, un óxido de cromo o de wolframio o mezclas de los mismos y, además, por lo menos un óxido de un metal del grupo IVB; y d) un óxido de un metal de las tierras raras, un óxido de cromo o de wolframio o mezclas de los mismos y, además, un óxido de calcio, estroncio, bario, silicio, esta 20 ño o mezclas de dichos óxidos; y una cantidad catalíticamente eficaz de un metal del grupo del platino añadido a dicho agregado después de su calcinación a una temperatura de por lo me 25

nos 850°C, excepto para el componente oxidico d) que se so-  
mete a 500°C.

5                   2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en  
el cual dicha combustión se realiza en presencia de dicho  
catalizador de oxidación en condiciones esencialmente adia-  
báticas para formar un efluente de elevada energía térmica,  
caracterizándose dicha combustión porque dicha mezcla de com-  
bustible y aire tiene una temperatura de llama adiabática  
tal que, por contacto con dicho catalizador, la temperatura  
10 de operación de dicho catalizador es substancialmente supe-  
rior a la temperatura de autoignición instantánea de dicha  
mezcla de combustible y aire, pero inferior a una temperatu-  
ra que daría como resultado cualquier formación sustancial  
de óxidos de nitrógeno.

15                   3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª o  
2ª, que comprende, además, realizar dicha combustión en pre-  
sencia de dicho catalizador de oxidación, siendo el agrega-  
do calcinado de dicho catalizador depositado sobre dicho sub-  
strato relativamente inerte, para formar un recubrimiento so-  
20 bre éste, antes de la adición de dicho metal del grupo del  
platino a dicho agregado.

4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, en  
el que dicho substrato es una estructura en penal.

25                   5ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª o  
2ª, que comprende, además, realizar dicha combustión en pre

sencia del catalizador de oxidación, transformándose dicha alúmina y dicho componente oxídico que integran dicho agregado en gránulos antes de la calcinación dicho agregado y la subsiguiente adición al mismo del metal del grupo del platino para proporcionar dicho catalizador de oxidación.

5

6ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª o 2ª, que comprende, además, realizar dicha combustión en presencia del catalizador de oxidación, depositándose dicho agregado calcinado, al que se ha incorporado dicho metal del grupo del platino, en forma finamente dividida como recubrimiento sobre un substrato relativamente inerte para proporcionar dicho catalizador de oxidación.

10

7ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho componente oxídico de dicho agregado calcinado es predominantemente óxido de cromo mezclado con óxidos seleccionados del grupo que consta de 1) óxido de zirconio, 2) óxido de cerio y 3) tanto óxido de neodimio como óxido de bario.

15

8ª.- Un método para la combustión de un combustible carbonado.

20

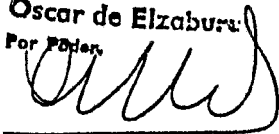
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

25

Esta Memoria consta de setenta y tres hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 09.01.1976

P.A.

Oscar de Elzaburu  
For Forster  


5

7-9-76  
ACM.