

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 451.743	10 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION 22.9.76	

P.- 63.945

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO P 25 42 282.6 P 25 54 359.3	23.9.75 3.12.75	Rep.Fed.AL. "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL FOI N, R3 J	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN CATALIZADOR MONOLITICO CON SOPORTE O DISPOSICIONES DE CATALIZADORES MONOLITICOS CON SOPORTE"
--

71 SOLICITANTE (S) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt 1, República Federal Alemana
--

72 INVENTOR (ES) Herbert Völker, Dr. Edgar Koberstein y Dr. Jörg Hensel
--

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
--

1 La invención se refiere a un catalizador monolítico con  
soporte, a disposiciones del mismo así como de catalizadores monolí-  
ticos conocidos de por sí, que al mismo tiempo permiten una solución  
de la misión de evitar el envejecimiento prematuro del catalizador  
5 en la purificación catalítica de los gases de escape de motores de  
combustión, por deterioro de las fases activas, en especial por ve-  
nenos del catalizador.

Por los gases de escape del número constantemente crecien-  
te de vehículos automóviles, la contaminación del aire ha llegado a  
10 ser un problema considerable, para cuya solución, entre los métodos  
propuestos y ya practicados, los procedimientos catalíticos poseen  
la mayor importancia. A los catalizadores utilizados en tales ca-  
sos se les exigen los mayores requisitos en cuanto a actividad, ac-  
tividad en régimen permanente y estabilidad mecánica. Junto a los  
15 catalizadores de lecho a granel se utilizan sobre todo catalizadores  
con soporte monolíticos. Estos últimos pueden ser preparados a par-  
tir de cordierita, mullita, óxido de aluminio, carburo de silicio o  
aleaciones metálicas. A causa de su estructura alveolar y de los ca-  
nales que discurren paralelamente a la dirección de circulación de  
20 los gases de escape, no dan lugar a ninguna pérdida de presión dig-  
na de mención, pero la sección y las formas de los canales pueden in-  
fluir en el transporte de masas, y por consiguiente en la actividad  
catalítica del sistema.

Las fases activas, tales como metales nobles, compuestos  
25 oxídicos de metales no nobles, o combinaciones de ambos, son aplica-  
das por lo general en capas delgadas sobre los soportes monolíticos.  
Para la mejor distribución de las fases activas sobre el cuerpo de  
soporte, cuerpos esqueleto de baja superficie específica son dotados  
de una capa intermedia de soporte, muy delgada, de elevada superfi-  
30 cie específica.

1            Como compuestos de metales no nobles entran en considera-  
ción los óxidos de cobre, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel,  
y sus combinaciones, como por ejemplo cromito de cobre.

5            Del grupo de los metales nobles, se utilizan platino, pa-  
ladio, rodio y rutenio. Otras variantes se forman impurificando a  
metales no nobles con metales nobles, o a metales nobles con meta-  
les no nobles o con sus compuestos. En muchos casos, a las sustan-  
cias mencionadas se les añaden además pequeñas cantidades de otros  
10            elementos, por ejemplo del grupo de los metales alcalinotérreos, co-  
mo por ejemplo magnesio, calcio, estroncio o bario, del grupo de las  
tierras raras, como por ejemplo samario, lantano, cerio, o del gru-  
po cuarto del sistema periódico, como por ejemplo titanio o estaño,  
como los denominados activadores para la mejora de determinadas pro-  
piedades del sistema catalizador.

15            Estas fases activas pueden modificarse durante el servicio  
a causa del envejecimiento del catalizador o del envenenamiento del  
catalizador.

20            Además de las relativamente elevadas temperaturas de ser-  
vicio, sobre todo los aditivos a los carburantes o a los aceites de  
motores, o sus productos de descomposición, influyen sobre la acti-  
vidad de los catalizadores. A ellos pertenecen los plomo-alcoholes  
(agentes antidetonantes), halogenuros de alcohol, compuestos de fós-  
foro, azufre y zinc. Los compuestos de plomo, que están contenidos  
en forma de aerosoles en los gases de escape, perjudican a los cata-  
25            lizadores que contienen metales nobles, en el sentido de un genuíno  
envenenamiento del catalizador.

30            Misión de la invención es desarrollar un catalizador con  
soporte monolítico, o disposiciones de catalizadores con soporte mo-  
nolíticos para la purificación de los gases de escape de motores de  
combustión, que no permitan un envejecimiento prematuro ni un enve-

1 nenamiento.

Objeto de la invención es un catalizador con soporte monolítico o disposiciones de catalizadores con soporte monolíticos para la purificación de los gases de escape de motores de combustión, que se caractericen porque el catalizador o la disposición de catalizadores, en el sentido de la circulación de los gases de escape, tengan un contenido creciente de fases activas.

Por consiguiente, el catalizador según la invención está caracterizado porque su contenido de fases activas tiene un gradiente positivo en la dirección de la circulación de gases de escape.

Como gradiente positivo para el contenido de fases activas hay que considerar el aumento de la concentración de fases activas (es decir de la concentración de sustancia activa) por unidad de longitud del catalizador con soporte monolítico. Según el objeto de utilización y el método de preparación, la magnitud del gradiente en el interior de un catalizador con soporte monolítico puede variar fundamentalmente. Así por ejemplo, en el extremo del catalizador por donde entra la corriente, el gradiente puede ser muy pequeño y aumentar hacia el extremo de salida de la corriente. No obstante, también puede ser muy grande en el extremo de entrada de la corriente y disminuir hacia el extremo de salida de la corriente. Puede estar en un orden de magnitud de  $6 \cdot 10^{-5}$  a  $3 \cdot 10^{-1} \%$  por mm, de preferencia de  $6 \cdot 10^{-4}$  a  $3 \cdot 10^{-2} \%$  /mm.

Una forma de realización preferida, muy variable, de la invención prevé conectar al menos dos de estos catalizadores con diferentes gradientes del contenido de fases activas, en una disposición uno detrás de otro en la dirección de la circulación de gases de escape. Por consiguiente, según el concepto de la invención, en el caso de una disposición que comprende tres catalizadores monolíticos, el primer catalizador tiene un gradiente positivo bajo de con-

1 tenido de fases activas, el segundo tiene un gradiente positivo me-  
dio, y el tercero un gradiente positivo elevado. Se prefieren dis-  
posiciones de dos catalizadores individuales, pero en casos especia-  
les se pueden conectar en serie hasta cuatro y más unidades de cata-  
5 lizadores.

En este caso, los catalizadores individuales pueden estar  
recubiertos con fases activas o sustancias activas de composición  
igual o diferente. Esto permite aprovechar de un modo óptimo los  
diferentes efectos de los catalizadores individuales, por ejemplo  
10 respecto a la temperatura de iniciación y a la transformación de sus-  
tancias perniciosas.

Otra variante que actúa en la misma dirección, concierne  
a una disposición de catalizadores con soporte monolíticos, conoci-  
dos de por sí, cada uno de ellos con una distribución uniforme del  
15 contenido de fases activas o de sustancias activas, estando conecta-  
dos al menos dos catalizadores, uno detrás de otro en la dirección  
de la circulación de gases de escape, de forma que el catalizador  
dispuesto en cada caso detrás, tenga un contenido más elevado de fa-  
ses activas que el dispuesto en cada caso delante. Tal disposición  
20 sigue por lo tanto asimismo la condición del concepto de la inven-  
ción de que en el sentido de la circulación de los gases de escape  
se prevea un contenido creciente de fases activas, y por consiguien-  
te que a lo largo de toda la disposición se emplee un gradiente po-  
sitivo para el contenido de fases activas. Una disposición que com-  
25 prende, por ejemplo, tres catalizadores monolíticos, prevé por consi-  
guiente en el primer catalizador una concentración baja de sustancias  
activas, en el segundo catalizador una concentración media y en el  
catalizador que está en el final, una concentración elevada de sus-  
tancia activa. Sin embargo en este caso la sustancia activa dentro  
30 de un catalizador individual está distribuída uniformemente por toda

1 la longitud del catalizador.

También en el caso de esta forma de realización de la invención, para la optimización del efecto de la disposición global, los catalizadores individuales pueden estar recubiertos con fases  
5 activas de composición material igual o diferente.

El hecho de que en el caso de la utilización de una disposición de catalizadores (son posibles de dos a cuatro o más catalizadores) se combinen catalizadores con diferentes gradientes del contenido de fases activas, o unidades de catalizadores (dos a cuatro  
10 o más) con un recubrimiento homogéneo de sustancia activa, o finalmente, según otra forma de realización de la invención, ambos tipos, es decir, los tipos según la invención y los tipos conocidos de catalizador, depende de cada caso particular de utilización.

El catalizador con soporte según la invención o las disposiciones de catalizadores según la invención tienen la ventaja de  
15 que menores cantidades de fase activa se vuelven catalíticamente inactivas por carga con sustancias veneno, porque, como se ha encontrado en ensayos permanentes en vehículos, las sustancias veneno del catalizador, procedentes del carburante y del aceite, se depositan  
20 del modo más intenso en la zona de entrada de los gases de escape en los catalizadores soporte monolíticos, y allí conducen a una desactivación esencialmente más intensa que en las zonas situadas más abajo de la corriente.

Para la purificación catalítica se dispone de más cantidad de fase activa durante un tiempo de servicio más largo, puesto  
25 que la desactivación en la zona posterior del catalizador o de las disposiciones de catalizadores transcurre de modo esencialmente más lento y en un grado esencialmente menor. La duración del catalizador según la invención es esencialmente más larga que la de los catalizadores conocidos.  
30

1            Además, una concentración creciente de la fase activa en  
el sentido de la salida de los gases de escape del catalizador o de  
las disposiciones de catalizadores según la invención, ofrece la  
ventaja de que con una concentración decreciente de sustancias com-  
5            bustibles en el gas de escape, y por consiguiente con una reacción  
que se va haciendo más difícil, se hace disponible una concentración  
creciente de centros activos, que compensa de nuevo parcialmente  
una reducción de la conversión, y por consiguiente mejora el grado  
de actividad total del catalizador.

10            La invención se ilustra a continuación por ejemplos de  
realización y con ayuda de los dibujos adjuntos. En los dibujos  
muestran:

la Fig. 1 un catalizador con soporte monolítico, según la invención,  
dispuesto en una envolvente de catalizador;

15            la Fig. 2 una representación gráfica de curvas de distribución po-  
sibles del contenido de fases activas del catalizador se-  
gún la figura 1, con un gradiente positivo;

la Fig. 3 una disposición de tres catalizadores con soporte monolí-  
ticos, según la invención;

20            la Fig. 4 una representación gráfica de curvas de distribución posi-  
bles del contenido de fase activa de los catalizadores de  
la disposición según la figura 3, con gradientes positivos;

25            la Fig. 5 una representación esquemática de una disposición según  
la invención, en la cual catalizadores con soporte monolí-  
ticos, cada uno de ellos con una distribución homogénea  
del contenido de fases activas, están dispuestos unos de-  
trás de otros en la dirección de circulación de los gases  
de escape;

30            la Fig. 6 una representación gráfica esquemática de los contenidos  
de fase activa de los catalizadores monolíticos individua-

1 les según la figura 5.

En las figuras 1, 3 y 5, las flechas señaladas con A indican la corriente de gases de escape. Según la figura 5, el catalizador 2 tiene un contenido de fase activa, uniformemente repartida, mayor que el del catalizador 1. El catalizador 3 tiene a su vez un contenido de fase activa, uniformemente repartida, mayor que el del catalizador 2.

Ejemplo 1:

Un catalizador con soporte monolítico, preparado por medio de un procedimiento de inmersión, de 150 mm de longitud, se divide en diez segmentos, cada uno de ellos de 15 mm de longitud, para determinar el contenido de fase activa. Estos tienen los siguientes contenidos de platino en % en peso:

	segmento	1	0,5
15	segmento	2	0,28
	segmento	3	0,22
	segmento	4	0,21
	segmento	5	0,20
	segmento	6	0,20
20	segmento	7	0,21
	segmento	8	0,26
	segmento	9	0,28
	segmento	10	0,74

Este catalizador proporciona en estado recientemente preparado, en un ensayo de conversión:

CO máx 98,04 %

HC máx 77,33 %

Los resultados del grado de conversión, en tantos por ciento, se deducen de la ecuación:

30

1 100 X (concentración de entrada - concentración de salida)

concentración de entrada

Ejemplo 2 :

5 El catalizador con soporte monolítico según el ejemplo 1 se divide entre los segmentos 5 y 6.

Ambas mitades se colocan una detrás de otra en un dispositivo, de forma que las superficies de corte se orienten contra la dirección de la circulación de los gases de escape.

10 El ensayo de conversión del catalizador recientemente preparado indicó

CO máx 98,0 %, HC máx. 78,71 %.

Los gradientes (diferencias de contenido de Pt entre los segmentos) son, en el sentido de la circulación de gases de escape:

15 + 0,01 % en peso / 15 mm      y      + 0,01 % en peso / 15 mm  
 + 0,01 % en peso / 15 mm      + 0,05 % en peso / 15 mm  
 + 0,06 % en peso / 15 mm      + 0,02 % en peso / 15 mm  
 + 0,22 % en peso / 15 mm      + 0,46 % en peso / 15 mm

En toda su longitud, ambos trozos de catalizador tienen un gradiente de fase activa de + 0,30 % / 75 mm y de + 0,54 % / 75 mm.

20 Ejemplo 3 :

Un catalizador obtenido según el ejemplo 2 es envejecido a 720°C de temperatura de los gases de escape en el motor durante 100 horas, y a continuación es sometido a un ensayo de conversión. Se calcula como grado de conversión, para CO máx. 98,04 y para HC máx. 74,74 %.

25 Como otro índice de medición de la calidad de un catalizador para la purificación de los gases de escape de motores de combustión, sirve el comportamiento a la iniciación, que resulta de la temperatura a la que se alcanzan las cantidades de conversión previamente establecidas. Cuanto más alta sea la temperatura calculada, tanto peor es el comportamiento a la iniciación del catalizador.

30

1 Para el catalizador envejecido se calcularon los siguientes datos de medición para el comportamiento a la iniciación:

	50 % CO	—————→	324°C
	90 % CO	—————→	339°C
5	50 % HC	—————→	336°C
	70 % HC	—————→	391°C

Ejemplo 4:

Un catalizador con soporte monolítico según el ejemplo 1 se envejece a una temperatura de los gases de escape en el motor de 720°C durante 100 horas, y a continuación es sometido a un ensayo de conversión. Se calcula para CO máx. 98,0 % y para HC máx. 71,35 %.

El comportamiento a la iniciación se calcula como se ha indicado en el ejemplo 3.

15 Para el catalizador envejecido resultan los siguientes datos de medición:

	50 % CO	—————→	325°C
	90 % CO	—————→	360°C
	50 % HC	—————→	350°C
	70 % HC	—————→	437°C

20 Por consiguiente, de los ejemplos 3 y 4 se puede deducir sin dificultad que el catalizador según la invención, así como el dispositivo según la invención, tienen un mejor comportamiento de envejecimiento y a la iniciación.

Ejemplo 5:

25 Un catalizador con soporte monolítico, a base de cordierita, recubierto con fase activa por el procedimiento de inmersión, según la DOS 23 06 395, de 150 mm de longitud, se divide en 7 segmentos, cada uno de ellos de 21,4 mm de longitud, para determinar el contenido de fase activa. Estos tienen los siguientes contenidos de platino (en por ciento en peso):

30

1	Segmento 1	0,185
	Segmento 2	0,172
	Segmento 3	0,170
	Segmento 4	0,168
5	Segmento 5	0,172
	Segmento 6	0,174
	Segmento 7	0,21

Para todo el monolito de catalizador resulta un contenido de platino de 1,65 g ó 11 mg/mm, que, como se deduce de los valores indicados, está distribuido en una concentración casi constante por todo el monolito de catalizador. En el ensayo de conversión en estado recientemente preparado, el monolito de catalizador proporciona los siguientes valores.

15	CO máx.	99 %
	HC máx.	80,5 %

Característico del catalizador es su comportamiento a la iniciación. Esto se deduce de las temperaturas a determinar, a las que son convertidos 50 % ó 90 % de CO y 50 % ó 70 % de HC.

Para los monolitos de catalizador según el ejemplo 5 resultan para el comportamiento a la iniciación los valores siguientes:

50 % CO	—————→	249°C
90 % CO	—————→	283°C
50 % HC	—————→	263°C
70 % HC	—————→	285°C

#### 25 Ejemplo 6:

Dos catalizadores con soporte monolíticos, recubiertos diferentemente con fases activas, por el procedimiento de inmersión según la DOS 23 06 395, cada uno de 75 mm de longitud, son divididos cada uno de ellos en 4 segmentos de 18,75 mm de longitud, para determinar el contenido de fase activa. Se calculan los siguientes contenidos de pla-

1 tino:

	Monolito 1		Monolito 2	
	Segmento 1	0,197 % en peso	Segmento 1	0,252 % en peso
	Segmento 2	0,193 % en peso	Segmento 2	0,252 % en peso
5	Segmento 3	0,194 % en peso	Segmento 3	0,249 % en peso
	Segmento 4	0,210 % en peso	Segmento 4	0,253 % en peso

Para el conjunto de todos los monolitos de catalizador resultan contenidos de platino de 0,6 gramos ó 8,28 mg/mm, o 0,9 gramos ó 12,41 mg/mm de longitud de catalizador.

10 Los monolitos de catalizador 1 y 2 son fijados en un dispositivo de purificación de gases de escape, de modo que el monolito de catalizador 1 está dispuesto delante del monolito de catalizador 2, en el sentido de la circulación de gases de escape.

En el ensayo de conversión en estado recientemente preparado resultan, para los monolitos de catalizador dispuestos uno tras otro, los siguientes valores:

CO máx. 98 %

HC máx. 80 %

20 Para el comportamiento a la iniciación se calculan las siguientes temperaturas:

50 % CO → 239 °C

90 % CO → 280 °C

50 % HC → 261 °C

70 % HC → 283 °C

25 Ejemplo 7:

El catalizador con soporte monolítico según el ejemplo 5 es envejecido en el motor durante 100 horas y a continuación es sometido a un ensayo de conversión. Se calculan los siguientes valores:

CO máx. 98 %

30 HC máx. 74,3 %

1 Para el comportamiento a la iniciación se calculan las siguientes temperaturas:

50 % CO → 343°C

90 % CO → 386°C

5 50 % HC → 360°C

90 % HC → 404°C

Ejemplo 8:

Los monolitos de catalizador 1. y 2, dispuestos según el ejemplo 6, son envejecidos en el motor durante 100 horas, a una temperatura de los gases de escape de 720°C.

En el ensayo de conversión resultan los siguientes valores:

CO máx. 98 %

HC máx. 77,5 %

15 Para el comportamiento a la iniciación se calculan las siguientes temperaturas:

50 % CO → 332°C

90 % CO → 355°C

50 % HC → 335°C

70 % HC → 365°C

20 De los ejemplos es fácil deducir que en el caso del dispositivo según la invención, los monolitos de catalizador, después del envejecimiento, a pesar del bajo contenido de fase activa, tienen un mejor comportamiento de conversión y de iniciación, y por consiguiente poseen una actividad en régimen permanente más elevada.

25

30

1

5

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en un catalizador monolítico con soporte o disposiciones de catalizadores monolíticos con soporte para la purificación de los gases de escape de motores de combustión, caracterizados porque el catalizador o la disposición de catalizadores tienen un contenido eficiente de fases activas, en la dirección de la circulación de los gases de escape.

2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque su contenido de fases activas en la dirección de la circulación de los gases de escape tiene un gradiente positivo.

3ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizados porque al menos dos catalizadores con diferentes gradientes de contenido de fase activas, están conectados uno detrás de otro en la dirección de la circulación de los gases de escape.

4ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, en los que cada uno de dichos catalizadores tiene una distribución homogénea del contenido de fases activas, caracterizados porque al menos dos catalizadores están conectados uno detrás de otro en la dirección de la circulación de los gases de escape, de manera tal que



1 el catalizador situado en cada caso detrás tiene un contenido de fa-  
ses activas mayor que el situado en cada caso delante.

5 5ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 3ª ó  
4ª, caracterizados porque los catalizadores individuales están re-  
cubiertos con fases activas de composición material igual o diferen-  
te.

10 6ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1ª a  
5ª, caracterizados por una combinación de uno o varios catalizadores  
con un gradiente positivo de contenido de fases activas en la direc-  
ción de la circulación de los gases de escape, y de uno o varios ca-  
talizadores cada uno de ellos con una distribución homogénea del  
contenido de fases activas.

15 7ª.- "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN CATALIZADOR  
MONOLITICO CON SOPORTE O DISPOSICIONES DE CATALIZADORES MONOLITICOS  
CON SOPORTE".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, re-  
presentado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se  
han especificado.

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

Madrid, 14.OCT.1975

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder

25

JAC.

30

Fig. 1

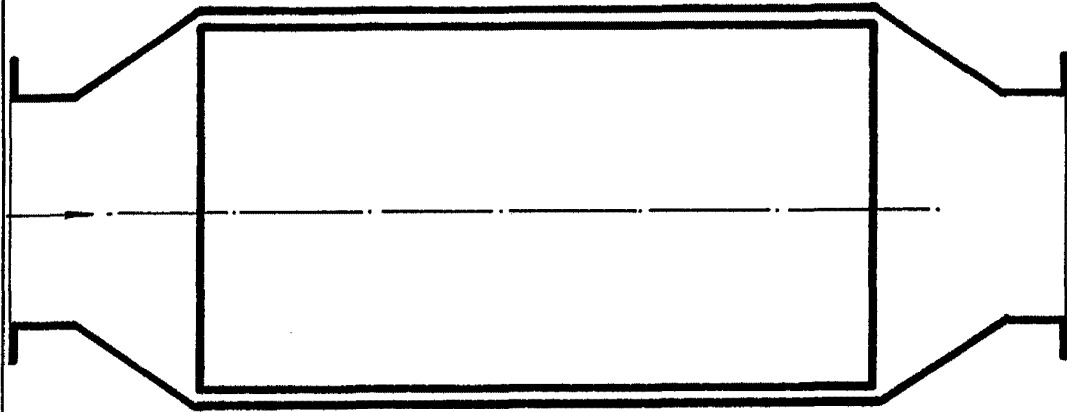


Fig. 2

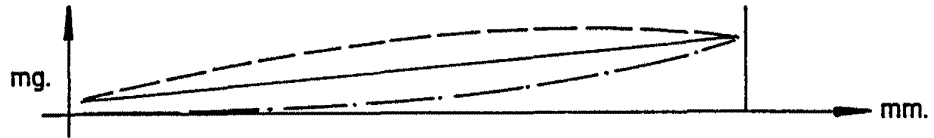


Fig. 3

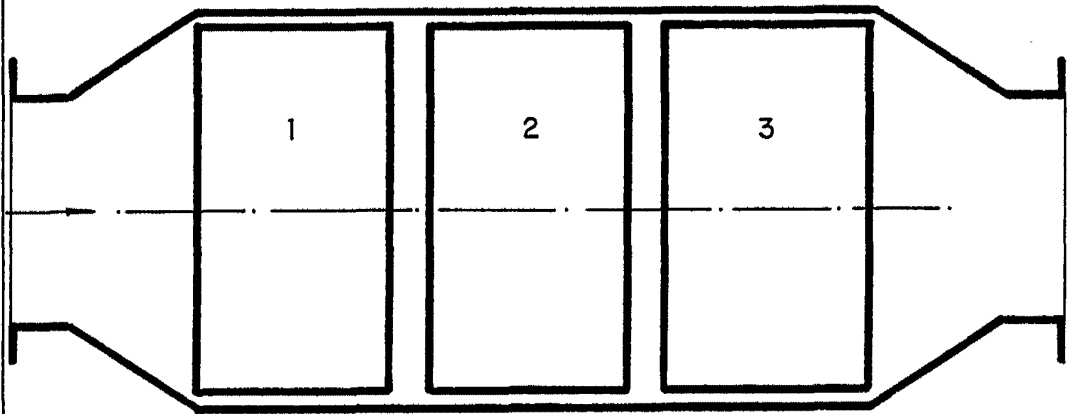
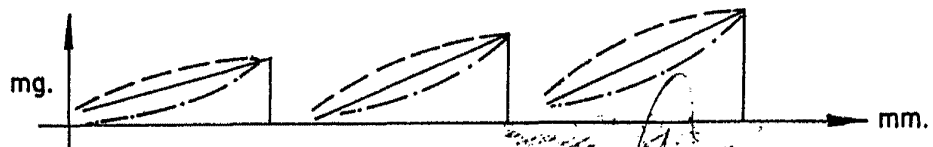


Fig. 4



Alberto de Elzaburu  
Per Feder.

Fig. 5

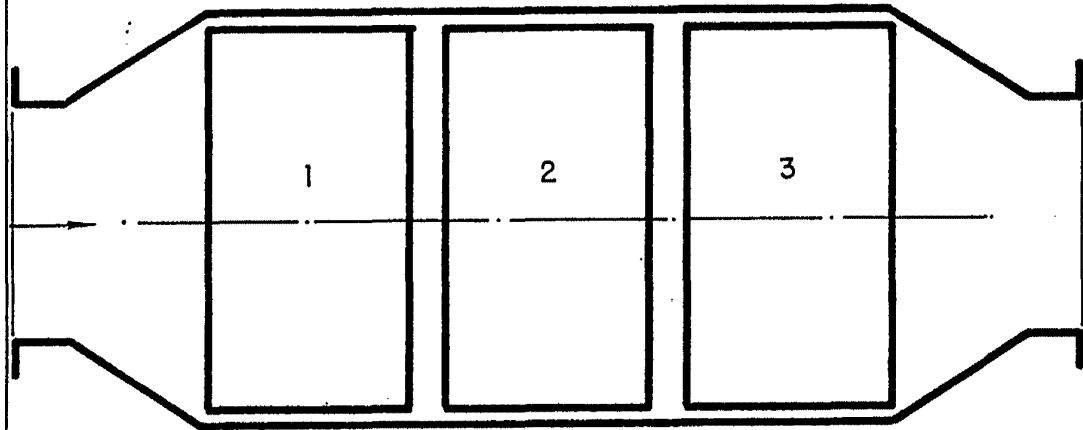
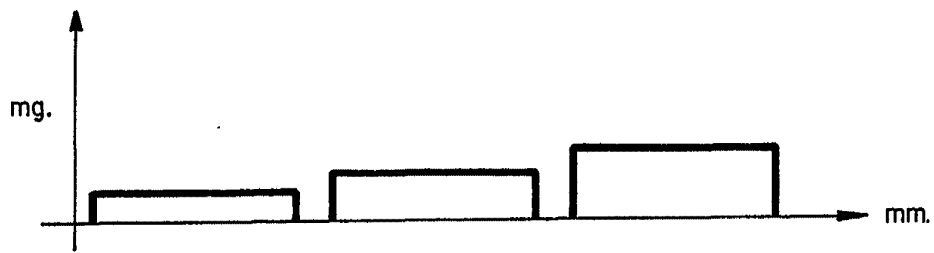


Fig. 6



Alberto de Elzaburu  
Per Poder