



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ AI
	462.042	
⑫	FECHA DE PRESENTACION	
	1-9-1977	

PATENTE DE INVENCION

⑤① PRIORIDADES:	⑤② FECHA:	⑤③ PAIS:
⑤① NUMERO		
608.084	27-8-75	EE.UU.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤④ CLASIFICACION INTERNACIONAL	④⑧ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	FOIN: B01J	Nº 450.974

⑤④ TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO DE HACER REACCIONAR LOS CONTAMINANTES DE LOS GASES DE ESCAPE"

⑦① SOLICITANTE (S)

ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION

Case No
74-112 Div. I

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

70 Wood Avenue South, Metro Park Plaza, Iselin, Nueva Jersey 08830,
Estados Unidos de America

⑦② INVENTOR (ES)

Charles E. Thompson, John J. Mooney, Carl D. Keith y William A. Mannion

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.902)

MCG.

P.-63.109

1 Resumen de la memoria

5 Esta invención proporciona catalizadores polifun-
cionales, que comprenden uno o más metales del grupo del
platino y una cantidad sustancialmente mayor de óxidos me-
tálicos de base, depositados sobre un portador o soporte
adecuado. En una realización preferida, el catalizador es
de 1 a 20% en peso de óxido metálico de base, típicamente
óxido de níquel; de 0,05 a 0,5 % en peso de platino; y de
0,002 a 0,3 por ciento en peso de rodio, sobre una estruc-
10 tura monolítica recubierta u otro soporte. El catalizador
mejorado es aplicable, especialmente, para la purificación
de gases de escape procedentes de procedimientos de combus-
tión y, en particular, los procedentes de motores de combus-
tión interna.

15 Estos catalizadores polifuncionales tienen, en
una sola formulación, la aptitud de realizar cuatro objeti-
vos: oxidar el monóxido de carbono y oxidar los hidrocarbu-
ros no quemados, al tiempo que reducen los óxidos de nitró-
geno, convirtiendo así estos contaminantes que se encuentran
20 en los gases de escape de los motores de combustión inter-
na, en dióxido de carbono, agua y nitrógeno elemental, pe-
ro sin producir trióxido de azufre ni ácido sulfúrico. Ta-
les conversiones químicas tienen lugar sobre el catalizador,
cuando la proporción de aire a combustible suministrada pa-
25 ra la combustión se regula en condiciones casi estequiomé-
tricas, manteniendo así los gases de escape dentro de un
margen de composición estrecho, denominado algunas veces
una "ventana", en la cual puede el catalizador convertir
sustancialmente a los contaminantes.

30 Fundamento de la invención

1 La invención se refiere, en términos generales,
a mejoras en el campo de la regulación de contaminantes ga-
seosos procedentes de la combustión y, en particular, pro-
cedentes de los gases de escape de motores de combustión
5 interna. En particular, se describe un catalizador polifun-
cional que tiene la aptitud de convertir los hidrocarburos
no quemados, el monóxido de carbono y los óxidos de nitró-
geno, a formas menos perjudiciales y a un método de hacer
funcionar tal catalizador.

10 El problema de convertir sustancialmente los con-
taminantes gaseosos de las emisiones de escape de los auto-
móviles en formas menos perjudiciales, ha sido objeto de mu-
cha actividad investigadora, especialmente en los últimos
años. Existen cuatro principales componentes gaseosos del
15 escape de los automóviles, que son de interés actual, a
saber, los hidrocarburos no quemados, el monóxido de car-
bono, los óxidos de nitrógeno y los sulfatos. El gobierno
de los Estados Unidos ha establecido normas o patrones pa-
ra todos estos componentes, a excepción de los sulfatos,
20 las cuales tienen que cumplir ya los nuevos automóviles.
Hasta hace poco, han sido suficientes los ajustes en las
condiciones de funcionamiento de los motores, para cumplir
estas normas. A medida que estas normas se vuelven cada vez
más severas, ha sido necesario introducir nuevos métodos pa-
25 ra eliminar estos contaminantes. Recientísimamente, se han
utilizado catalizadores para oxidar los hidrocarburos no
quemados y el monóxido de carbono. En el próximo futuro pue-
de ser necesario satisfacer limitaciones más estrictas so-
30 bre los óxidos de nitrógeno y sulfatos (expresados como áci

1 do sulfúrico) contenidos en los gases de escape. La elimina-
ción de los óxidos de nitrógeno se realiza mediante reduc-
ción de los óxidos a nitrógeno molecular. Aunque el dióxi-
do de azufre se produce en el procedimiento de combustión,
5 si éste no es oxidado a trióxido de azufre o a ácido sulfú-
rico, entonces no se determinan sulfatos. En los cataliza-
dores de gases de escape convencionales, que funcionan usual-
mente en condiciones oxidantes, los óxidos de nitrógeno no
se reducen significativamente, pero se oxida el dióxido de
10 azufre y se producen sulfatos. Se necesitan catalizadores
mejorados y/o condiciones de funcionamiento revisadas, para
eliminar la totalidad de estos tres principales contaminan-
tes simultáneamente, sin oxidar el dióxido de azufre presen-
te en los gases de escape.

15 La patente de Estados Unidos 3.331.787 describe
un catalizador típico de metal precioso (se prefieren el
platino y el paladio), que puede ser utilizado para la oxi-
dación de los hidrocarburos y del monóxido de carbono emiti-
do en los gases de escape de los automóviles. Tales catali-
zadores se hacen funcionar con un exceso de oxígeno presen-
20 te para facilitar el procedimiento de oxidación. Aunque se
limite el oxígeno libre, por lo menos algo del dióxido de
azufre presente se convierte en trióxido de azufre o en áci-
do sulfúrico. Como la eliminación de los óxidos de nitróge-
no implica la reducción de los óxidos de nitrógeno a nitró-
25 geno molecular, tal reducción no es favorecida por las con-
diciones de oxidación que se utilizan para oxidar los hidro-
carburos y el monóxido de carbono a agua y a dióxido de car-
bono. Las dos reacciones, requieren, normalmente, condicio-
30 nes diferentes. Para la oxidación, debe haber presente un

1 exceso de oxígeno (mezcla pobre en combustible), mientras
que si han de reducirse los óxidos de nitrógeno, es gene-
ralmente necesario funcionar con una deficiencia de oxígeno
(mezcla rica en combustible).

5 Se han efectuado diversas propuestas, como las
representadas por las patentes de Estados Unidos 3.565.474
y 3.741.725, para utilizar dos o más lechos de catalizador
en sucesión o secuencia (siendo ambos catalizadores a base
10 de níquel en la 3.565.474 y siendo utilizado platino-pala-
dio-óxido metálico, en secuencia, en la 3.741.725). Gene-
ralmente, los óxidos de nitrógeno reaccionan primeramente
con el gas de escape alimentado por una mezcla rica en com-
bustible, seguidos por la inyección de aire para crear unas
condiciones de mezcla pobre en combustible, adecuadas para
15 la oxidación de los hidrocarburos y del monóxido de carbo-
no.

 En la patente de Estados Unidos 3.806.582 se des-
cribe un catalizador de metal precioso (platino y rodio) uti-
lizado solamente para la regulación de óxidos de nitrógeno.
20 Este catalizador se hace funcionar en presencia de un gas
reductor añadido. Se pretende que este catalizador sea apli-
cado al gas de escape de una instalación de ácido nítrico,
a la que es factible añadir un gas reductor. Esto resulta
menos práctico durante el funcionamiento de los automóviles
y se utilizaría, en su lugar, un funcionamiento rico en com-
25 bustible. Sin embargo, el funcionamiento de un automóvil con
un exceso de combustible resulta menos económico y produce
cantidades sustanciales de hidrocarburos sin quemar y de mo-
nóxido de carbono, las cuales deben ser eliminadas mediante
30 un catalizador de oxidación.

1 En la patente de Estados Unidos 3.840.471 se des-
cribe un catalizador que comprende platino y rodio aleados
con un metal de base (níquel en el ejemplo dado) sobre un
soporte inerte ("Torvex" de E. I. duPont de Nemours & Co
5 en el ejemplo dado), el cual (i) oxidará a los hidrocarburos
y al monóxido de carbono y (ii) reducirá los óxidos de
nitrógeno con la adición de un combustible reductor. Sin em-
bargo, la patente no describe la eliminación simultánea de
la totalidad de estos tres contaminantes y sugiere que si
10 se utiliza el catalizador para eliminar la totalidad de los
componentes, sería necesaria la operación en secuencia, tal
como la que se ha descrito anteriormente. Las condiciones
se ajustarían mediante la adición de un gas reductor para
la eliminación del óxido de nitrógeno o, alternativamente,
15 mediante la adición de aire para la oxidación de hidrocarburos
y de dióxido de carbono.

 Un catalizador polifuncional propuesto anterior-
mente, descrito en la patente de Estados Unidos 3.370.974,
es capaz de eliminar los tres principales contaminantes si
20 multáneamente. Se utiliza un catalizador de níquel reduci-
do sobre alúmina, activado por metales alcalinos y alcali-
notérreos, para hacer que los gases de escape lleguen a un
equilibrio químico. En la patente se muestra que si se pu-
diera conseguir el equilibrio termodinámico, los contami-
nantes serían eliminados sustancialmente. Tal catalizador
25 favorecerá el equilibrio de las reacciones propuestas, pe-
ro se cree que este catalizador no retiene esta actividad
durante un periodo de tiempo práctico desde el punto de vis-
ta comercial y que la cantidad de catalizador necesaria pa-
30 ra uso en automoción, podría ser excesiva para la regula-

1 ción satisfactoria de las emisiones.

En la patente de Estados Unidos 3.883.444 se describe otro catalizador, que tiene la aptitud de reaccionar con los tres principales contaminantes simultáneamente, cuando en los gases de escape hay presentes cantidades estequiométricas de oxígeno. Se utiliza paladio sólo en combinación con cantidades grandes de óxidos de cobalto y de níquel. Sin embargo, el paladio es sensible al contenido de azufre y de plomo del combustible, y tiene poca aptitud para conservar su actividad cuando se hace funcionar con un motor que funciona en condiciones esencialmente estequiométricas, y no es adecuado para ser utilizado cuando deben satisfacerse altos niveles de conversión de contaminantes, durante prolongados periodos de tiempo.

En resumen, se sabe en la técnica anterior: (1) utilizar catalizadores de metal precioso para la oxidación de monóxido de carbono y de hidrocarburos (patente USA 3.331.787), (2) utilizar catalizadores de metal precioso para reducir el óxido de nitrógeno en presencia de gas reductor (patente USA 3.806.582), (3) utilizar una aleación de metales preciosos y de metales base en un catalizador que puede ser utilizado bien sea para la oxidación, o para la reducción, cuando se dan condiciones de funcionamiento adecuadas (US 3.840.471), (4) ajustar las composiciones de los gases de escape de tal modo que se consiga bien sea la oxidación o la reducción (US 3.565.474 y 3.741.725), y (5) utilizar un catalizador de metal base para favorecer el equilibrio de las reacciones favorables para la eliminación de cada uno de los tres principales contaminantes en los gases de escape (US 3.370.974).

1 Lo que ha sido necesario, pero que no se muestra
en la técnica anterior, es un catalizador que tenga la ap-
titud para oxidar a los hidrocarburos y al monóxido de car-
bono, durante un periodo de tiempo aceptable desde el pun-
5 to de vista comercial, al tiempo que sea capaz de reducir
óxidos de nitrógeno, sin producción de sulfatos (SO_3 o áci-
do sulfúrico) al mismo tiempo y en las condiciones de fun-
cionamiento esencialmente iguales, evitando de este modo
el ajuste de las condiciones de funcionamiento del catali-
10 zador para producir zonas separadas de oxidación y de reduc-
ción. Tal resultado se ha conseguido en la presente inven-
ción, mediante un nuevo catalizador que se utiliza en com-
binación con un motor de combustión interna, en el cual se
regula exactamente la proporción de aire a combustible.

15 Resumen de la invención

La invención comprende un catalizador polifuncio-
nal para hacer reaccionar sustancialmente a los contaminan-
tes de los gases de escape procedentes de procedimientos de
combustión generalmente y, en particular, procedentes de mo-
20 tores de combustión interna, el cual, cuando se hace funcio-
nar en condiciones adecuadamente controladas, puede reducir
simultáneamente los óxidos de nitrógeno y oxidar a los hi-
drocarburos y al monóxido de carbono sin producir cantida-
des apreciables de trióxido de azufre ni de ácido sulfúri-
co. El catalizador polifuncional comprende un componente
25 de metal del grupo del platino, con la adición de una can-
tidad sustancialmente mayor de óxidos metálicos de base. Ta-
les catalizadores pueden incluir, como componente de metal
precioso, platino solo o platino más uno o más de los meta-
30 les del grupo del platino, rodio, rutenio, paladio, o iri-

1 dio, incluidas las mezclas o aleaciones de los mismos. En
la realización preferida, se utilizan platino y rodio. El
óxido metálico de base puede ser seleccionado del grupo que
5 consiste en los óxidos de hierro, cobalto, níquel, cromo,
wolframio, cobre, manganeso y renio. Tales óxidos metáli-
cos de base son capaces de existir en más de un estado de
oxidación, creyéndose que esta facultad fundamenta la uti-
lidad de tales óxidos en los catalizadores polifuncionales
de la invención. El óxido de cinc, aunque no experimenta un
10 cambio del estado de oxidación, se ha empleado también en
combinación con los óxidos anteriormente mencionados. Pue-
den ser favorecedoras de tales cambios del estado de oxida-
ción, adiciones útiles a los catalizadores. En una realiza-
ción preferida, se utiliza óxido de níquel. Aunque los meta-
15 les preciosos se utilizan en cantidades pequeñas, típicamen-
te de 0,05 a 0,5 por ciento en peso de platino y de 0,002 a
0,3 por ciento en peso de rodio, sobre un catalizador acaba-
do, totalizando así solamente 0,052 a 0,8 por ciento en pe-
so de metales preciosos, la cantidad de óxido metálico de
20 base es sustancialmente mayor, comprendiendo típicamente de
1 a 20% en peso del catalizador acabado. Estos componentes
activos se depositan sobre un portador o soporte, por ejem-
plo una estructura monolítica, tal como un material alveo-
lar cerámico o metálico, o un lecho de material en partícu-
25 las, por ejemplo, pequeños glóbulos o gránulos. La pared de
canales de las estructuras monolíticas tienen, típicamente,
una película de recubrimiento, denominada algunas veces ca-
pa delgada, recubrimiento activado o baño, que proporciona
la gran superficie B.E.T., beneficiosa como portador para el
30 contacto de los gases de escape con agentes catalíticamente

1 activos. Recubrimientos tales como los que se describen en
la patente de Estados Unidos 3.565.830, aumentan el área
superficial disponible para la formación de depósitos de
catalizador, desde un área superficial total de 0,2 hasta
5 2 metros cuadrados/g para un soporte sin recubrir, hasta
aproximadamente 20 m²/g o más. Los recubrimientos se apli-
can, generalmente, como un material único o como mezclas,
cuyos componentes se seleccionan del grupo que consiste en
10 alúmina, óxido de titanio, óxido de zirconio, sílice, óxi-
do magnésico, óxido cálcico, óxidos de tierras raras, tales
como óxido de cerio, y mezclas de los mismos. Los recubri-
mientos comprenderán, típicamente, entre 3 y 25 por ciento
en peso del catalizador acabado, pero cuando se utilizan
15 soportes metálicos, el recubrimiento puede comprender tan
poca cantidad como 0,2 por ciento en peso del catalizador
acabado. En una realización preferida, se utiliza una mezcla
de alúmina y óxido de cerio.

El catalizador polifuncional de la invención, cuan-
do entra en contacto con los gases de escape producidos por
20 un procedimiento de combustión que funciona con la propor-
ción de aire a combustible regulada exactamente en la pro-
porción estequiométrica, es capaz de convertir sustancial-
mente la totalidad de los tres contaminantes principales sin
producir trióxido de azufre ni ácido sulfúrico. Se ajusta
25 la proporción de aire a combustible para producir en los ga-
ses de escape unas condiciones que no sean ni ricas en com-
bustible ni pobres en combustible. Tal sistema de regula-
ción dará como resultado, ordinariamente, una pequeña fluc-
tuación dentro de límites estrechos, alrededor de la desea-
30 da proporción de aire a combustible. Funcionando dentro de

1 estos límites estrechos, denominados una "ventana", los ga-
ses de escape no tendrán más que una pequeña cantidad de
oxígeno libre. Con tales gases de escape, el catalizador po-
5 lifuncional de la invención reducirá el óxido de nitrógeno
y, al mismo tiempo, oxidará el monóxido de carbono y los hi-
drocarburos, cuando se utilizan con motores de automóviles
que funcionan con una regulación de la proporción de aire a
combustible próxima a las condiciones estequiométricas. Por
10 lo tanto, el catalizador de la invención hace posible satis-
facer las estrictas normas sobre emisiones de escape, que
puedan establecerse para el año 1978.

Breve descripción de los dibujos

15 Figura 1: Una representación gráfica de la propor-
ción de aire a combustible frente a la conversión en porcen-
taje, que muestra los resultados con un catalizador recién-
tamente preparado de una realización preferida de la inven-
ción e ilustra la importancia de la regulación de la propor-
ción de aire a combustible.

20 Figura 2: Una representación gráfica similar a la
de la figura 1, que muestra el rendimiento del catalizador
de la figura 1, después de ser utilizado con un motor de com-
bustión interna durante 125 horas.

25 Figura 3: Una representación gráfica similar a la
de las figuras 1 y 2 que muestra el rendimiento de un cata-
lizador de metal precioso de la técnica anterior, después
de ser utilizado con un motor de combustión interna durante
125 horas.

30 Figura 4: Una representación gráfica similar a la
de las figuras 1, 2 y 3, que muestra el rendimiento de un
catalizador de aleación de metal base-metal precioso, de la

1 técnica anterior, después de ser utilizado con un motor de combustión interna durante 125 horas.

Descripción de las realizaciones preferidas

5 Aunque la siguiente descripción presenta los catalizadores y métodos de la invención, en relación con una importante aplicación, a saber el uso en automoción, los expertos en la técnica reconocerán que la invención tiene aplicaciones más amplias a otros procedimientos de combustión, en los que existan problemas similares.

10 Catalizadores.

Un catalizador polifuncional de acuerdo con la invención, comprende un catalizador del metal del grupo del platino, que conserva un alto nivel de eficacia durante períodos de tiempo útiles comercialmente mediante la adición de una cantidad sustancialmente mayor de óxidos metálicos de base. El catalizador del grupo del platino se selecciona del grupo que consiste en platino y en metales del grupo del platino, tales como rodio, paladio, rutenio o iridio, o mezclas o aleaciones de los mismos. Preferiblemente, se utilizan el platino y el rodio. La proporción de platino a rodio en la realización preferida, es de 95/5 Pt/Rh aproximadamente. Como esta proporción es aproximadamente aquélla en la que el platino y el rodio se encuentran en el mineral, existen ventajas comerciales de utilizar una proporción de 25 95/5. Sin embargo, son eficaces las composiciones que se diferencian de esta proporción, y pueden emplearse proporciones hasta de 50/50 de Pt/Rh. En la realización preferida, utilizando Pt/Rh sobre un soporte monolítico que tiene una capa delgada refractaria, adecuada, el contenido de platino estaría dentro del margen de 0,05 a 0,5% en peso del ca
30

1 catalizador acabado, y el contenido de rodio estaría dentro
del margen de 0,02 y 0,3 por ciento en peso del catalizador
acabado, para un contenido total de metal precioso compren-
5 dido entre 0,052 y 0,8 por ciento en peso. Las cantidades
de metales preciosos dadas anteriormente, se dan en márgenes
relacionados con su eficacia y con el coste del catali-
zador acabado utilizado con los motores. Los catalizadores
que tienen contenidos de metales preciosos fuera del margen
preferido, son eficaces, aunque no se prefieren por razones
10 prácticas. Debe entenderse que la carga óptima de metal pre-
cioso para aplicaciones particulares, variará algo con los
diversos tipos de soportes, que tienen diferentes densida-
des aparentes y áreas superficiales. Por lo tanto, la con-
centración de los metales preciosos se variará de manera
15 que se adapte al soporte utilizado, al tiempo que se inten-
ta conseguir el mismo resultado. Sin embargo, la cantidad
total de metales preciosos utilizada está relacionada con
el desplazamiento del pistón del motor y con el peso del
automóvil, más bien que con el tipo de soporte utilizado.

20 La cantidad de óxido metálico de base utilizada
es, en general, sustancialmente mayor que la de metal pre-
cioso. En una realización preferida, el contenido de óxi-
do metálico de base es de alrededor de ocho veces el del
metal precioso. Típicamente, el óxido metálico de base es
25 de 1 a 20 por ciento en peso del catalizador acabado. El
óxido metálico de base puede ser seleccionado del grupo de
óxidos de níquel, hierro, cobalto, cromo, wolframio, cobre,
manganeso y renio. Tales óxidos metálicos pueden existir
en múltiples estados de oxidación, creyéndose que su ca-
30 racterística es utilizable en los catalizadores de la in-

1 vención. Se ha encontrado que el óxido de cinc, que no exis-
te en múltiples estados de oxidación, es útil en combinación
con los metales anteriormente mencionados. En la realización
preferida, se utiliza óxido de níquel. Pueden ser favorece-
5 doras de los cambios del estado de oxidación de los metales,
las adiciones útiles al catalizador. La eficacia de la gran
cantidad de óxido metálico de base se mostrará a continua-
ción, en que se compara el rendimiento del catalizador de la
invención, con los catalizadores de la técnica anterior.

10 Los recubrimientos que proporcionan una gran área
superficial para recibir los componentes catalíticos, se
aplican ordinariamente a aquellos soportes que tienen un
área superficial relativamente baja, en particular a los de
estructura monolítica. Es típico el que los soportes en par-
15 tículas estén formados por materiales que tienen una elevada
área superficial B.E.T. y, por lo tanto, que pueden ser uti-
lizados sin aplicar un recubrimiento separado de elevada
área superficial. Se puede hacer referencia, para más deta-
lles, a la patente de Estados Unidos número 3.565.830. Si
20 se utiliza con estructuras monolíticas, el área superficial
disponible para depositar el catalizador puede aumentarse
desde un área superficial total de 0,2 a $2 \text{ m}^2/\text{g}$ para el so-
porte no recubierto, hasta aproximadamente $20 \text{ m}^2/\text{g}$, o más.
Tales recubrimientos se aplican, generalmente, como compues-
25 tos seleccionados del grupo consistente en alúmina, óxido de
titanio, óxido de zirconio, sílice, óxido magnésico, óxido
cálcico, óxido de tierras raras, por ejemplo, óxido de ce-
rio y mezclas de los mismos, y estarán presentes típicamen-
te en el margen de 3 a 25 por ciento en peso del cataliza-
30 dor acabado si se utiliza una estructura monolítica y de óxi

1 do refractario, pero pueden comprender una cantidad tan pequeña como de 0,2 por ciento en peso si el soporte es una estructura metálica.

5 Las técnicas de preparación del catalizador pueden incluir la formación de depósitos de metales preciosos, de acuerdo con diversos métodos de la técnica anterior, por ejemplo los de la patente de Estados Unidos 3.331.787. Estas pueden incluir la precipitación de los metales desde soluciones de sales de los metales preciosos, solubles en agua, 10 o la absorción desde dichas soluciones. La formación de depósitos de metales preciosos puede ir seguida por técnicas de fijación, tales como el tratamiento con sulfuro de hidrógeno. La calcinación en el aire a temperaturas elevadas, típicamente de 500 a 800°C, es una operación de acabado usual. 15 Algunas de las preparaciones adecuadas para formular catalizadores polifuncionales de la invención, se ilustran en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

20 Formación de depósito, en dos operaciones, de platino-rodio y óxido de níquel

Sobre un soporte monolítico de cordierita-mullita, fabricado por la Technical Ceramics Products Divisions de la 3M Company (ALSi Kag^(R) 795) se aplica un recubrimiento poroso activado, de capa delgada, por inmersión en una 25 suspensión de alúmina al 40-45% en peso, estabilizada con 10% de óxido de cerio en agua. El exceso de suspensión se elimina por soplado mediante aire comprimido, y el trozo de soporte se seca a 125°C para eliminar el agua libre, y se 30 calcina a 500°C. El soporte recubierto se impregna, seguida-

1 mente, con níquel, por inmersión en una solución acuosa al
50 por ciento en peso, de nitrato de níquel (500 g/l). El
exceso de solución se elimina por soplado con aire y el soporte
se seca seguidamente a 125°C, y se calcina a 500°C, para
5 producir aproximadamente 2 por ciento en peso de recubri-
miento de óxido de níquel. El soporte recubierto con óxido
de níquel se impregna, seguidamente, con una solución acuosa
de 7 g de ácido cloroplatínico y 0,6 g de tricloruro de
rodio por litro de agua. El soporte monolítico húmedo se co-
10 loca en una cámara, se hace el vacío, y se trata con sulfuro
de hidrógeno a la temperatura ambiente, para fijar los me-
tales preciosos en el sitio. Seguidamente, la estructura mo-
nolítica impregnada se lava con agua desionizada para elimi-
nar cloruros, se seca a 125°C, y se calcina a 500°C, para
15 dar un catalizador polifuncional acabado, que tiene una com-
posición de 0,2 por ciento en peso de platino, 0,011 por
ciento en peso de rodio, y 2,0 por ciento en peso de Ni_2O_3 .

EJEMPLO II

20 Formación de depósito de platino-rodio y óxido de níquel, en
una sola operación

Sobre un soporte monolítico de cordierita-mullita
del mismo tipo utilizado en el Ejemplo I, se aplicó un recu-
brimiento o capa delgada, poroso y activado, por inmersión
25 en una suspensión al 40-45 por ciento en peso de alúmina es-
tabilizada por 10% de óxido de cerio en agua. El exceso de
suspensión se elimina por soplado mediante aire comprimido,
y el trozo de soporte se seca a 125°C para eliminar el agua
libre, y se calcina a 500°C. Seguidamente, se impregna el so-
30 porte recubierto, con níquel, platino y rodio simultáneamente,

1 por inmersión en una solución acuosa que tiene 500 g de ni-
trato de níquel, 7,5 g de ácido cloroplátinico y 0,53 g de
tricloruro de rodio por litro. El exceso de solución se eli-
mina por soplado con aire. El monolito húmedo se coloca
5 en una cámara, se hace el vacío, y se trata con sulfuro, de
hidrógeno a la temperatura ambiente, para fijar en su lu-
gar los metales preciosos. Seguidamente, el monolito impreg-
nado se libera de cloruro por lavado con agua desionizada,
se seca a 125°C, y se calcina a 650°C, para dar un catali-
10 zador polifuncional acabado, que tiene la composición de
0,23 por ciento en peso de platino, 0,011 por ciento en pe-
so de rodio y 2,0 por ciento en peso de Ni_2O_3 .

EJEMPLO III

15 Formación de depósito de platino-rodio y óxidos mixtos, en
dos operaciones.

Sobre un soporte monolítico de cordierita-mullita,
del mismo tipo utilizado en los ejemplos I y II, se aplica
un recubrimiento o capa delgada, poroso y activado, por in-
mersión en una suspensión al 40-45% en peso de alúmina es-
20 tabilizada por 10% de óxido de cerio en agua. El exceso de
suspensión se elimina por soplado con aire comprimido y el
trozo de soporte se seca a 125°C para eliminar el agua li-
bre y se calcina a 500°C. Seguidamente, el soporte recubier-
to se impregna con una combinación de óxidos metálicos de
25 base por inmersión en una solución acuosa que contiene 116
g de nitrato de níquel, 342 g de solución de nitrato de man-
ganeso al 50% y 186 g de nitrato de cobalto por litro. El
exceso de solución se elimina por soplado con aire y el so-
porte se seca seguidamente a 125°C, y se calcina a 800°C
30 durante 3 horas para producir un recubrimiento de óxido mix

1 to. El soporte recubierto de óxido mixto se impregna segui-
damente con una solución acuosa de 7 g de ácido cloroplatí-
nico y 0,6 g de tricloruro de rodio por litro de agua. El
5 exceso de solución se elimina por soplado con aire. El mo-
nolito húmedo se coloca en una cámara, se hace el vacío, y
se trata con sulfuro de hidrógeno a la temperatura ambien-
te, para fijar en su lugar los metales preciosos. Seguida-
mente, el monolito impregnado se libera de cloruro por la-
vado con agua desionizada, se seca a 125°C, y se calcina
10 a 650°C durante 2 horas, para dar un catalizador polifun-
cional acabado que tiene la composición de 0,2 por ciento
en peso de platino, 0,011 por ciento en peso de rodio, 1,3
por ciento en peso de Mn_2O_3 , 0,89 por ciento en peso de
 Co_2O_3 , y 0,55 por ciento en peso de Ni_2O_3 .

15

EJEMPLO IV

Impregnación brevía de capa delgada-con sulfuración

Se impregnan quinientos gramos (500) de una mez-
cla pulverizada de 90% de alúmina y 10% de óxido de cerio en
20 peso, mezclándolos en un mezclador mecánico con 195 g de ni-
trato de níquel hexahidrato, que se han disuelto en la su-
ficiente cantidad de agua para justamente saturar por com-
pleto el polvo. Seguidamente, el polvo húmedo se seca y se
calcina durante 2 horas a 650°C. Trescientos gramos del pol-
25 vo calcinado se impregnan seguidamente con 150 ml de una so-
lución acuosa que contiene 10,3 g de ácido cloroplatínico y
0,595 gramos de cloruro de rodio. El polvo húmedo se coloca
en una cámara, se hace el vacío, y se trata con sulfuro de
hidrógeno a la temperatura ambiente, para fijar en su lu-
30 gar los metales preciosos. Después de ello, el polvo sulfu-

1 rado se lava con agua desionizada para liberarlo de cloru-
ros, se seca a 125°C, y se calcina a 500°C durante 2 horas.
El polvo resultante se muele seguidamente en molino de bo-
5 las, durante 19 horas, junto con 400 ml de agua desionizada
y 6 ml de ácido nítrico 15 N para reducir el tamaño de par-
tícula. Un soporte monolítico de cordierita-mullita del mis-
mo tipo utilizado en el Ejemplo 1 se sumerge, seguidamente,
en la suspensión molida, para recubrirlo con la suspensión
previamente impregnada hasta una concentración de 0,12 g/cm³.
10 El exceso de suspensión se elimina por soplado con aire com-
primido y el soporte se seca a 125°C para eliminar el agua
libre y se calcina a 500°C para dar un catalizador polifun-
cional acabado, que tiene la composición de 0,275 por cien-
to en peso de platino, 0,0145 por ciento en peso de rodio,
15 y 2,0 por ciento en peso de Ni₂O₃.

EJEMPLO V

Impregnación previa de cana delgada - sin sulfuración

20 Tres mil gramos (3000) de una mezcla pulverizada
de 90% de alúmina y 10% de óxido de cerio en peso, se im-
pregnan con una solución amoniacal que contiene 884 gramos
de formiato de níquel en la cantidad de agua justamente su-
ficiente para saturar por completo el polvo. Seguidamente,
el polvo húmedo se seca y se calcina durante 2 horas a 650°C.
25 El polvo calcinado se impregna seguidamente con una solución
de amina acuosa, que contiene 43,4 gramos de platino en for-
ma de H₂Pt(OH)₆, seguida por una solución acuosa que contie-
ne 14,4 gramos de rodio en forma de nitrato de rodio, conte-
niendo las soluciones de metales preciosos una cantidad de
30 agua insuficiente para saturar por completo el polvo y, fi-

1 nalmente, 360 ml de ácido acético glacial. La suspensión
resultante se agita durante 30 minutos y se añade suficien-
te cantidad de agua desionizada para reducir el contenido
de sólidos a 46%. A continuación, la suspensión se muele en
5 molino de bolas durante 19 horas, para reducir el tamaño de
partícula. Un soporte monolítico de cordierita-mullita del
mismo tipo utilizado en el ejemplo 1, se sumerge seguidamen-
te en la suspensión molida, para recubrirlo con la suspen-
sión impregnada previamente hasta una concentración de 0,12
10 gramos/cm³. El exceso de suspensión se elimina por soplado
con aire comprimido y el soporte se seca a 125°C para eli-
minar el agua libre, y se calcina a 500°C para dar un cata-
lizador polifuncional acabado que tiene la composición de
0,217 por ciento en peso de platino, 0,072 por ciento en pe-
15 so de rodio, y 2,0 por ciento en peso de Ni₂O₃.

Funcionamiento de los catalizadores

• Un catalizador polifuncional de acuerdo con la
invención, es capaz de reducir el óxido de nitrógeno y, al
mismo tiempo, de oxidar el hidrocarburo y el monóxido de
20 carbono. El rendimiento de este catalizador, preparado re-
cientemente o sin usar, se ilustra en la figura 1, en la
que se registra gráficamente el porcentaje de conversión
de los tres contaminantes principales, frente a la propor-
ción de aire-combustible suministrada. La proporción de las
25 cantidades de aire y de combustible suministradas a un pro-
cedimiento de combustión, afecta a las cantidades de conta-
minantes producidas. Con el fin de medir el rendimiento del
catalizador con precisión, se formuló una mezcla de gas de
escape correspondiente a la producida por el punto de datos
30 de la proporción de aire-combustible, para incluir la tota-

1 lidad de los componentes principales esperados en tales mez-
clas de gas de escape. Estas mezclas fueron puestas en con-
tacto con los catalizadores y se midió el porcentaje de con-
5 versión. Una proporción de aire-combustible de 14,65 (con
relación al peso) es la proporción estequiométrica en las
figuras 1 a 4, correspondiente a la combustión de un com-
bustible hidrocarbonado con una fórmula media $CH_{1,88}$. Los
combustibles con diferentes proporciones de carbono/hidró-
10 geno requerirán proporciones de aire-combustible ligeramen-
te diferentes, para producir una mezcla estequiométrica.
Para evitar confusión al hacer comparaciones, el símbolo
griego λ se ha utilizado a veces para representar la rela-
ción de una proporción particular de aire a combustible a
la proporción estequiométrica. La proporción de aire-com-
15 bustible se divide por la proporción estequiométrica, de
tal manera que en este sistema $\lambda = 1$ es una mezcla estequio-
métrica, $\lambda > 1$ es una mezcla pobre en combustible y $\lambda < 1$
es una mezcla rica en combustible. Los valores de λ se han
añadido a las figuras 1 a 4 para aumentar la proporción
20 real de aire a combustible. Por ejemplo, para una propor-
ción de aire a combustible de 14,5, $\lambda = 14,5/14,65 = 0,9898$.

En la figura 1 se verá que la conversión es sus-
tancialmente completa con el catalizador de nueva aporta-
ción de la invención, y que, generalmente, se puede elimi-
25 nar del 90 al 100 % de cada uno de los contaminantes median-
te el catalizador polifuncional, cuando funciona dentro de
estrechos límites próximos a la proporción estequiométrica
de aire a combustible. Si se utiliza la condición de rique-
za en combustible (por debajo de 14,65 ó $\lambda < 1$), se redu-
30 cen los óxidos de nitrógeno y, si se utiliza una condición

1 de pobreza en combustible (por encima de 14,65 ó $\lambda > 1$),
se oxidan el monóxido de carbono y los hidrocarburos. Aun-
que este catalizador podría hacerse funcionar para eliminar
solamente un tipo de contaminante, es una característica dis-
5 tintiva del catalizador de esta invención, que éste puede
convertir la totalidad de los tres contaminantes en compues-
tos inocuos sin producir sulfatos, cuando se le hace funcio-
nar en un estrecho margen de proporciones de aire a combus-
tible o "ventanas", próximo a la proporción estequiométrica
10 de aire a combustible. Los límites para tales ventanas se es-
tablecen, en general, por proporciones de aire a combusti-
ble en las que la conversión de uno o más de los contaminan-
tes alcanza solamente un valor pequeño. Puede verse en la
figura 1, que todos los contaminantes pueden ser eliminados
15 sustancialmente, si la proporción de aire a combustible se
regula exactamente dentro de una "ventana" que tiene límites
de aproximadamente 14,4 y 14,6. Es factible regular las va-
riaciones de la proporción de aire a combustible dentro de
estos límites. Por ejemplo, el sistema de suministro de com-
20 bustible puede regularse mediante un sensor de oxígeno si-
tuado en los gases de escape. Las variaciones normales de
tal sistema de regulación proporcionan una oscilación conti-
nua de la proporción de aire a combustible alrededor del va-
lor deseado, próxima al valor estequiométrico. Sin embargo,
25 las variaciones son pequeñas y la proporción de aire a com-
bustible permanece generalmente dentro de la ventana de ope-
ración. En tales condiciones, se ha encontrado que el cata-
lizador puede eliminar sustancialmente la totalidad de los
tres contaminantes. Si se produce una desviación importante
30 fuera de la ventana de operación, el catalizador será capaz

1 de convertir cualesquiera de los contaminantes a los que
favorezcan las condiciones, es decir, bien sean los óxidos
de nitrógeno cuando la proporción de aire a combustible es
5 rica en combustible ($\lambda < 1$) o el monóxido de carbono y los
hidrocarburos, cuando la proporción de aire a combustible
es pobre en combustible ($\lambda > 1$).

Otro beneficio del funcionamiento de un cataliza
dor polifuncional de la invención con la proporción de ai-
re a combustible regulada próxima al valor estequiométrico,
10 es que no se producen esencialmente trióxido de azufre ni
ácido sulfúrico, por oxidación del dióxido de azufre presen-
te en los gases de escape. Se puede esperar que un vehículo
equipado de este modo, satisfaga las normas gubernamentales
sobre las emisiones de sulfatos, que puedan establecerse,
15 ya que tales emisiones estén relacionadas con el grado de
oxidación del dióxido de azufre que tiene lugar.

Debe señalarse que aunque es una meta deseable
la conversión en un 100%, ésta no es necesaria. Las normas
gubernamentales sobre el máximo de las emisiones de gas de
20 escape permitido, están expresadas en gramos por km recorri-
do por un vehículo. Si los gases de escape en bruto que sa-
len del colector de escape del motor contienen una alta
concentración de contaminantes, será necesaria una conver-
sión de gran porcentaje de estos contaminantes. Por otra
25 parte, si los contaminantes de los gases de escape brutos
están ya en concentraciones bajas, entonces solamente se-
rá necesaria una conversión de porcentaje moderado para sa-
tisfacer las normas.

En la figura 1, se muestra que el catalizador po-
30 lifuncional de la invención favorece las conversiones extre

1 madamente altas de los tres principales contaminantes, dentro del margen de proporción de aire a combustible de 14,4 a 14,6. El diagrama indica que el margen de aire/combustible, "la ventana", para el catalizador de la invención, es
5 bastante estrecho, requiriendo una regulación exacta de la proporción de aire a combustible. El punto de funcionamiento señalado como objetivo parecería estar en el lado rico en combustible de las condiciones estequiométricas, es decir de $\lambda < 1$. Puede verse que no pueden escogerse ningunas
10 condiciones de estado estacionario únicas que proporcionen la conversión mejor posible para todos los contaminantes. Sin embargo, se apreciará que la variación normal de la proporción de aire a combustible en un motor regulado por un sensor de oxígeno, será de aproximadamente $\pm 0,1$ unidades
15 de aire a combustible (con relación al peso) o menos. En tales condiciones, la proporción de aire a combustible está variando constantemente y, debido al mezclado de los gases y al tiempo de permanencia en el sistema de escape, la proporción media de aire a combustible estará aproximadamente
20 en el punto medio de la ventana.

Debe señalarse que como el catalizador ha resultado ser activo, tanto para la oxidación como para la reducción, está dentro del alcance de la invención el utilizar el catalizador en dos lechos que funcionen en secuencia, tal
25 como se ha descrito en la técnica anterior. Primeramente, se establecerían las condiciones reductoras (una proporción de aire a combustible de $\lambda < 1$) para reducir los óxidos de nitrógeno, seguidas, a continuación, por la creación de una condición oxidante mediante la inyección de aire, para oxidar los hidrocarburos y el monóxido de carbono. Alternativa
30

1 mente, podría invertirse la etapa de reducción y de oxida-
ción. Aunque una operación en secuencia como ésta no es la
realización preferida, es un método factible de utilizar
el presente catalizador, si no se dispone de una regulación
5 precisa de la proporción de aire a combustible. Una limita-
ción de la aplicación de algunos de los catalizadores poli-
funcionales de la invención de esta manera, es la posible
formación de amoníaco en la primera etapa, el cual es oxi-
dado a óxidos de nitrógeno en la segunda etapa. En tales
10 aplicaciones, las composiciones de catalizador deberán es-
cogerse de manera que reduzcan a un mínimo la formación de
amoníaco en las condiciones reductoras.

El rendimiento mostrado en la figura 1 es para
un catalizador de nueva aportación de la invención, que ten-
15 ga una composición de 0,2 por ciento en peso de platino,
0,01 por ciento en peso de rodio, y 2 por ciento de Ni_2O_3 ,
sobre una estructura monolítica que tenga una densidad apa-
rente de $0,55 \text{ g/cm}^3$, que tenga una capa delgada de 90% de
alúmina-10% de óxido de cerio para producir un área super-
20 ficial global de $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Las figuras 2 a 4 muestran el ren-
dimiento de tres catalizadores, después de que cada uno de
ellos se ha hecho funcionar aproximadamente durante 125 ho-
ras para purificar los gases de escape procedentes de un
motor con regulación de la proporción de aire a combustible.
25 Se ha encontrado que la regulación exacta de las proporci-
ones de aire a combustible próximas a $\lambda = 1$, es una condición
de funcionamiento muy severa. Los catalizadores de la téc-
nica anterior, que tienen buena resistencia al envenenamien-
to cuando funcionan como catalizadores oxidantes ($\lambda > 1$)
30 pierden rápidamente su actividad cuando no hay presente esen-

1 cialmente nada de oxígeno en los gases de escape. Sin em-
bargo, el catalizador de la presente invención se muestra
en la figura 2, como que tiene una aptitud sustancial pa-
ra conservar un rendimiento adecuado. La conversión de mo-
5 nóxido de carbono y de óxidos de nitrógeno no varía signi-
ficativamente en comparación con la figura 1. El cataliza-
dor ha perdido algo de su eficacia para la eliminación de
hidrocarburos, pero ésta permanece satisfactoria. La impor-
tancia de estos resultados es que se necesita que la con-
10 versión de cada uno de los contaminantes principales sea
de aproximadamente un 70% para satisfacer las normas guber-
namentales para las emisiones de los motores de automóvi-
les.

Comparando el rendimiento de uno de los cataliza-
15 dores preferidos de la presente invención (figura 2) con el
rendimiento de los catalizadores de la técnica anterior mos-
trados en las figuras 3 y 4, resultará evidente que el ca-
talizador de la presente invención, funcionando en condi-
ciones idénticas, es una mejora sustancial con relación a
20 los catalizadores de que se disponía anteriormente. En am-
bas figuras, la conversión de óxidos de nitrógeno y de hi-
drocarburos son insatisfactorias, siendo inferiores a un
50%.

Debe señalarse que las condiciones en las que se
25 ensayaron estos catalizadores, son típicas de las que se en-
cuentran en los sistemas de escape de automóviles medios.
Sin embargo, las condiciones varían ampliamente, dependien-
do de la carga a que ésta sometido el motor. La cantidad
de contaminantes también varía sustancialmente a medida que
30 varían las condiciones del motor. Los resultados mostrados

1 en las figuras 2 a 4 son para catalizadores envejecidos que
funcionan aproximadamente a 650°C y a 100.000 de VHSV (ve-
2 locidad espacial horaria en volumen). Los catalizadores de
nueva aportación son sustancialmente más activos, como se
5 muestra en la figura 1. Sin embargo, es el rendimiento de
tales catalizadores envejecidos el que indica su valor real
para aplicaciones comerciales.

Volviendo a la figura 3, se muestran los resulta-
dos, bajo condiciones de funcionamiento idénticas, para un
10 catalizador de la técnica anterior, en el que se utilizaron
solamente platino-rodio como principales agentes catalíti-
cos. En contraste con el catalizador de la invención, no se
utiliza ningún óxido metálico de base. Este catalizador se
preparó de una manera similar a la del ejemplo 1, pero al
15 suprimir la impregnación con níquel, el catalizador conte-
nía aproximadamente 0,2 por ciento en peso de platino y
0,015 por ciento en peso de rodio. Tal catalizador tiene una
buena actividad inicial, pero, como puede verse en la figu-
ra 3, este catalizador tiene un rendimiento sustancialmente
20 inferior cuando envejece. La eliminación de NO_x e hidrocar-
buros nunca se aproxima al 100%, ni siquiera bajo las con-
diciones más favorables fuera de la ventana de operación.
El rendimiento del catalizador para la conversión de CO es
mejor, pero no tan bueno como el del catalizador de la pre-
25 sente invención (figura 2).

Otro catalizador de la técnica anterior se mues-
tra en la figura 4. Este catalizador utiliza platino-rodio
y un metal de base, aleándose los tres elementos para formar
el catalizador. Este catalizador es similar al descrito en
30 la patente de Estados Unidos 3.840.704, porque se utiliza

1 solamente un porcentaje pequeño de metal de base. El cata-
lizador se preparó de una manera similar a la del ejemplo,
suprimiendo la impregnación con níquel separada, pero in-
5 cluyendo nitrato de níquel en la solución de metal precio-
so. El catalizador contenía aproximadamente 0,1 por ciento
en peso de platino, 0,017 por ciento en peso de rodio y
0,029 por ciento en peso de níquel. Se cree que es de impor-
tancia el que el metal de base se alee por deposición con
10 el metal precioso y reducción hasta el estado metálico, en
vez de ser depositado separadamente y oxidado, como en la
presente invención. El rendimiento de este catalizador es
algo similar al del catalizador de la figura 3, en el que se
15 lo se utilizaron como catalizadores platino y rodio. Sin
embargo, se observará que la posición de la ventana es di-
ferente para los dos catalizadores. La eliminación de óxidos
de nitrógeno es mejor que la del catalizador del metal pre-
cioso de la figura 3, pero la eliminación inferior de hidro-
carburos y de monóxido de carbono mostrada en la figura 3,
está también presente aquí.

20 El rendimiento de los catalizadores de la técni-
ca anterior de las figuras 3 y 4, muestra una grave pérdida
después de envejecimiento, de actividad para los óxidos de
nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos (HC), incluso bajo las con-
diciones más favorables. Estas curvas definen efectivamente
25 el rendimiento de los catalizadores, puesto que la conver-
sión de CO es significativamente más alta. La pérdida de
conversión de NO_x y HC da como resultado un punto de cruce
mucho más bajo para las curvas NO_x y HC, también, indicando
que estos catalizadores son inferiores para ser utilizados
30 como catalizadores polifuncionales, en comparación con un

1 catalizador de la presente invención mostrado en la figura
2. Este catalizador retiene una actividad más alta después
del mismo envejecimiento, el cual desactiva gravemente a los
catalizadores de la técnica anterior de las figuras 3 y 4.

5 Cuando se utiliza el catalizador de las figuras
1 y 2 en un automóvil, el rendimiento se registra de acuer-
do con las normas del gobierno de los Estados Unidos, en
gramos de cada componente descargado por cada kilómetro re-
corrido en una secuencia de funcionamiento prescrita. En un
10 ensayo como éste, un automóvil de cuatro cilindros, al cabo
de 7.400 kilómetros de funcionamiento con la proporción de
aire a combustible regulada, dió los siguientes resultados,
en dos ensayos:

15	Hidrocarburos	0,12 g/km 0,11 g/km
	Monóxido de carbono	1,04 g/km 0,76 g/km
	Oxido de nitrógeno	0,47 g/km 0,51 g/km
20	Sulfatos	0,0017 g/km 0,00029 g/km

Debe señalarse que las cantidades de sulfato medidas, se
consideran despreciables. Las cantidades de hidrocarburos,
monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno pueden ser compa-
25 radas con las normas federales más estrictas anticipadas pa-
ra 1978, de 0,22 gramos/km de hidrocarburos, 1,84 g/km de
monóxido de carbono y 0,22 gramos/km de óxido de nitrógeno.
Las emisiones de óxido de nitrógeno en este ejemplo podrían
rebajarse adicionalmente, disminuyendo la proporción de ai-
30 re a combustible, posiblemente a expensas de mayores concen-

1 traciones de hidrocarburo y de monóxido de carbono. Alternativamente, todas las emisiones podrían ser reducidas, aumentando la cantidad de catalizador utilizado.

5 La Tabla I muestra el rendimiento de un grupo de catalizadores al cabo de 125 horas de funcionamiento, sobre el escape de un motor de combustión interna, que equivale aproximadamente a 9.260 km de funcionamiento. Se muestra que estos catalizadores mantienen su actividad a pesar del efecto de envenenamiento de las trazas de plomo y de azufre de los gases de escape del motor, efecto que, como se ha indicado anteriormente, ha resultado ser grave en un motor que tiene una proporción de aire a combustible regulada hasta casi la estequiométrica. Todos los catalizadores fueron depositados sobre una estructura monolítica recubierta con
15 una capa delgada de 90% de alúmina/10% de óxido de cerio. En todos los ejemplos mostrados en la Tabla I, los componentes de metal precioso son aquellos de una realización preferida, a saber 0,2 % en peso de platino y 0,011% en peso de rodio, con el fin de que pueda verse el efecto de diversos
20 componentes de metal base. La temperatura de entrada y la velocidad espacial son las mismas que se han utilizado en las figuras 1 a 4.

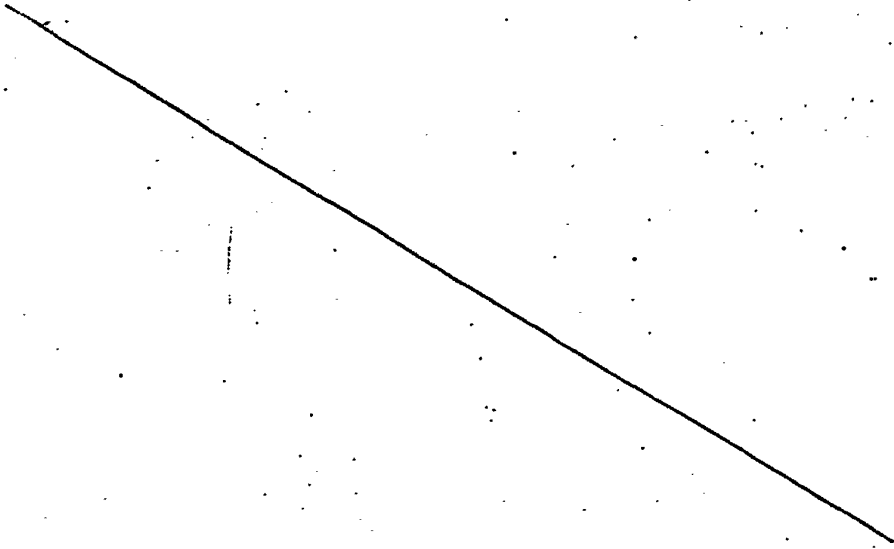


Tabla I

Rendimiento del catalizador envejecido

Ejemplo Nº	Metal precio so, % en pe- so	Oxido metálico de base, % en peso.	Porcentaje de conversión al cabo de 125 horas de funcionamiento del mo- tor		
			NO _x	CO	HC
4	0,2 Pt 0,011 Rh	1,7 Ni ₂ O ₃	63	95	63
5	0,2 Pt 0,011 Rh	1,5 Co ₂ O ₃ 4,6 Ni ₂ O ₃	56	95	56
6	0,2 Pt 0,011 Rh	2,5 Ni ₂ O ₃ 2,6 Mn ₂ O ₃	37	91	37
7	0,2 Pt 0,011 Rh	2,32 Ni ₂ O ₃ 0,77 Co ₂ O ₃	60	94	60
8	0,2 Pt 0,011 Rh	1,3 Mn ₂ O ₃ 0,89 Co ₂ O ₃ 0,55 Ni ₂ O ₃	67	91	67
9	0,2 Pt 0,011 Rh	1,6 Cr ₂ O ₃ 0,59 Ni ₂ O ₃ 0,18 CuO	47	93	47
10	0,2 Pt 0,011 Rh	2,3 Ni ₂ O ₃ 0,7 Co ₂ O ₃ 0,5 CuO	55	92	55
11	0,2 Pt 0,011 Rh	1,53 ZnO 2,27 Ni ₂ O ₃	48	90	48

El Ejemplo 4 es el catalizador cuyo rendimiento se muestra gráficamente en la figura 2 y cuya preparación se describe en el ejemplo 1. Los valores de porcentaje de conversión de la tabla I se leen para la proporción de aire a combustible en la que pueden obtenerse altos valores, tanto de NO_x como de HC. Para fines prácticos, este es el lu-

1 gar en el que las curvas NO_x y HC se cruzan en las figuras
I a 4. El nivel de conversión de CO resulta ser, generalmen-
te, mucho mayor que la conversión de NO_x y HC para la pro-
5 porción de aire-combustible de cruce. Los restantes ejem-
plos muestran los valores de conversión correspondientes
para otros catalizadores que tienen combinaciones de óxidos
metálicos de base. Específicamente, se muestran los metales
del grupo VIII, cobalto y níquel, así como el metal del gru-
po VIIA, manganeso, el metal del grupo VIA, cromo, el metal
10 del grupo IIB, cinc, y el metal del grupo IB, cobre. Donde
se muestran el cobalto y el níquel, podría sustituirlos el
hierro, un miembro del mismo grupo VIII, con resultados sa-
tisfactorios. Asimismo, donde se muestra el cromo, podría
sustituirlo el wolframio, también un miembro del grupo VIA,
15 con resultados satisfactorios. También puede utilizarse el
renio, un miembro del grupo VIIB.

La Tabla 2 proporciona ejemplos de catalizadores
que tienen componentes de metales preciosos distintos de la
combinación preferida de platino y rodio. Como los cataliza-
20 dores que se muestran a continuación, se ensayaron en estado
de nueva aportación, su eficacia para eliminar la totali-
dad de los contaminantes principales es mejor que después
de un envejecimiento por funcionamiento con el gas de esca-
pe de un motor de combustión interna. Además de los compo-
25 nentes de metal precioso mostrados, el paladio o el rodio
pueden ser sustituidos por el iridio o el rutenio, con bue-
nos resultados, o pueden utilizarse éstos para reemplazar
una parte del paladio o del rodio. Como con los datos mostr-
dos en la Tabla 1, la cantidad de conversión se lee para el
30 lugar en el que se cruzan las curvas NO_x y HC cuando los da

1 tos disponibles se registran gráficamente como en las figuras. Tales puntos de cruce o intersección se producen cerca de las condiciones estequiométricas y están dentro de la "ventana".

5

Tabla 2

Catalizadores de nueva aportación distintos de los de platino y rodio

Ejemplo Nº	Metal precioso, % en peso	Óxido metálico de base, % en peso	% de conversión por los catalizadores de nueva aportación		
			NO _x	CO	HC
12	0,2 Pt	1,73 Ni ₂ O ₃ 0,53 Co ₂ O ₃ 0,38 CuO	82	97	82
13	0,2 Pt 0,005 Pd 0,005 Rh	2,25 Ni ₂ O ₃	93	93	98
14	0,2 Pt 0,001 Pd	2,25 Ni ₂ O ₃	86	86	89
15	0,5 Pt 0,013 Rh	1,329 Ni ₂ O ₃	90	90	97
16	0,1 Pt 0,1 Rh	3,10 Ni ₂ O ₃	93	93	100

25 El ejemplo 15 difiere de los otros dados, en que los metales preciosos y el óxido metálico de base están depositados sobre alúmina en gránulos, en vez de en estructura monolítica. Los gránulos de alúmina no están recubiertos, sino que están simplemente impregnados con aproximadamente 0,4 % en peso de CeO₂, en contraste con los catalizadores de base monolítica, que típicamente están recubiertos con de 3

30

1 a 25% en peso de una mezcla de 10% de CeO_2 -90% de Al_2O_3 ,
para proporcionar un área superficial adecuada para entrar
en contacto con los gases.

5 La descripción precedente de las realizaciones pre-
feridas se da con fines de ilustración solamente, y no se
pretende limitar el alcance de la invención, como se define
mediante las reivindicaciones que siguen.

10

15

20

25

30

1

- REIVINDICACIONES -

5

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:

10

1ª.- Un método de hacer reaccionar los contaminantes de los gases de escape procedentes de la combustión, mediante la oxidación de los hidrocarburos no quemados y del monóxido de carbono y mediante la reducción de los óxidos de nitrógeno y sin producir sulfatos, que comprende: (a) poner en contacto dichos gases con un catalizador que comprende (i) un soporte y (ii) un componente de

15

óxido metálico de base depositado sobre dicho soporte, estando seleccionado dicho componente de óxido metálico de base del grupo que consiste en los óxidos de hierro, cobalto, níquel, cromo, wolframio, cinc, cobre, manganeso y renio o mezclas de los mismos; (iii) un componente metálico

20

del grupo del platino depositado sobre dicho soporte, estando seleccionado dicho componente metálico del grupo del platino del grupo que consiste en platino y platino más, por lo menos, uno de los metales del grupo del platino, rodio, paladio, rutenio e iridio o mezclas o aleaciones de los mismos; (b) regular la proporción de aire a combustible suministrada a la combustión, dentro de un margen previamente

25

determinado próximo a la proporción estequiométrica, haciendo reaccionar de este modo los hidrocarburos no quemados, el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno, mediante

30

dicho catalizador, sin la formación de cantidades importan-

16117

1 tes de trióxido de azufre o de ácido sulfúrico.

2a.- El método de la reivindicación 1a, en el que la cantidad de componente de óxido metálico de base de (ii) es mayor que la cantidad de metal del grupo del platino de (iii).

5 3a.- El método de la reivindicación 2a, en el que dicho componente de óxido metálico de base está presente en el margen de 1 a 20 por ciento en peso del catalizador acabado y dicho componente metálico del grupo del platino está presente en el margen de 0,05 a 0,8% en peso del catalizador acabado.

10 4a.- El método de la reivindicación 1a, en el que dicho componente metálico del grupo del platino comprende platino y rodio.

15 5a.- El método de la reivindicación 1a, en el que dicho componente metálico del grupo del platino comprende platino, paladio y rodio.

20 6a.- El método de la reivindicación 1a, en el que dicho margen de aire a combustible previamente determinado, está limitado por una proporción de aire a combustible pobre en combustible, para la cual solamente una cantidad pequeña de óxidos de nitrógeno es reducida por el catalizador, y por una proporción de aire a combustible rica en combustible, para la cual solamente cantidades pequeñas de hidrocarburos no quemados y de monóxido de carbono son oxidadas por el catalizador.

25 7a.- Un método de hacer reaccionar los contaminantes de los gases de escape.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y

1 para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19. NOV. 1977

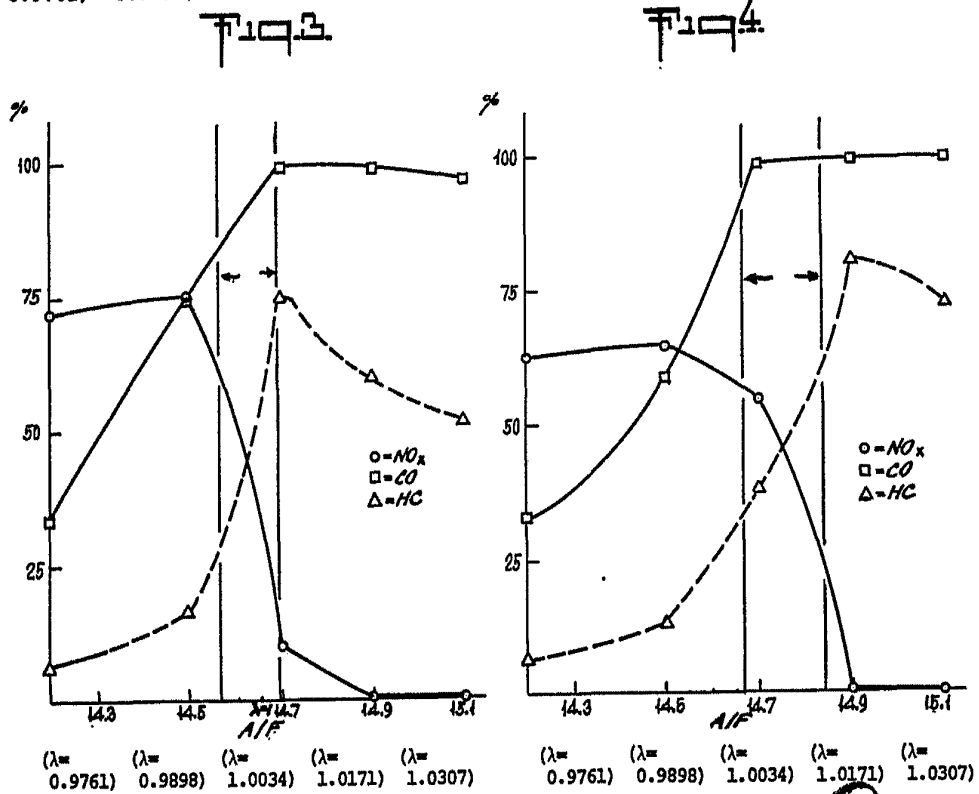
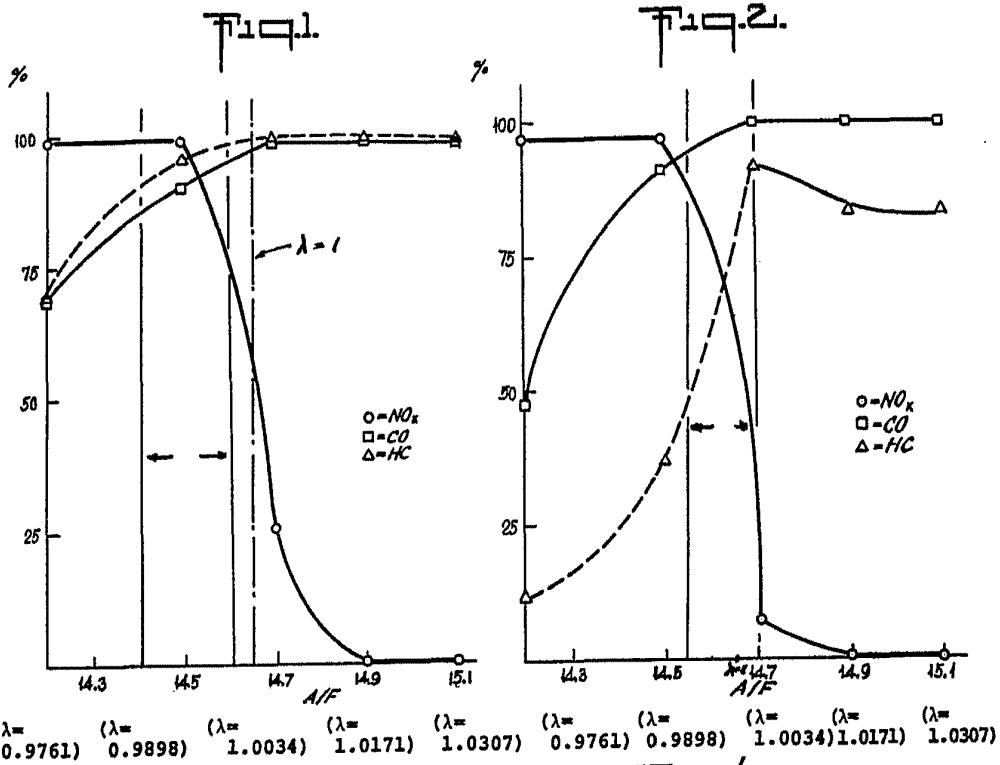
P.A.

Alberio de Elzaburu
Por Poder



16117

VG.D. 



Alberto de Lizauru
For Federal