

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

20 Dic. 1978

ES

11	NUMERO
21	466.619
22	FECHA DE PRESENTACION
	3-2-1978

A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	4656/77		4 Febrero 1977		Gran Bretaña.
	6455/77		16 Febrero 1977		Gran Bretaña.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01J		

54 TITULO DE LA INVENCION

**\*PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA COMPOSICION CATALIZADORA\*.**

71 SOLICITANTE (ES)

**JOHNSON, MATTHEY & CO., LIMITED.**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**Hatton Garden, 43 LONDRES, EC1N 8EE (Inglaterra).-**

72 INVENTOR (ES)

**Arthur George Knepton.  
Ian Ray McGill.**

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

**DON JOSE LOPEZ CORTES.-**



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

=====

5

Este invento se refiere a unos perfeccionamientos en el procedimiento de obtención de una composición catalizadora a base de un procedimiento para reducir la cantidad de platino del grupo de metal perdido por volatización, reducción u oxidación en una reducción catalítica o reacción de oxidación en la cual la catalisis incluye un grupo de metal de platino seleccionado del grupo consistente en Ru, Rh, Pd, Ir y Pt.

10

En muchas reacciones de oxidación gaseosa en las que un metal precioso actua como catalizador heterogeneo, se pierden frecuentemente cantidades del catalizador por factores tales como oxidación y volatización. Existe una reacción en la que tal pérdida es particularmente importante en la oxidación catalítica de amoniaco durante la fabricación de ácido nítrico.

15

Con pocas excepciones, la oxidación de amoniaco gaseoso durante la fabricación de ácido nítrico se lleva a cabo en un catalizador comprendiendo una cantidad múltiple ó diversa de telas metálicas de alambre fino fabricadas de una aleación a base de platino. En una instalación de alta precisión se emplearían típicamente de 20-40 telas metálicas tejidas a 80 mallas por pulgada líneal, de 0,003 pulgada de diametro de alambre ó tira de 10% rodio-platino.

20

25

Se precalienta aire mezclado con gas amoniaco en una proporción aproximada de 9 : 1 (por volumen), hasta aproximadamente 250°C y luego se pasa, a una velocidad relativamente alta, a través de las telas metálicas. La reac-

ción exotérmica catalizada que se produce tiene por resultado una temperatura operante en la malla de 850° - 950°C, y la oxidación del gas amoníaco es catalizada eficazmente a óxidos de nitrógeno y agua. Los óxidos de nitrógeno se enfrían y absorben en mas agua para formar ácido nítrico.

5 Durante este proceso de oxidación se pierde algo del metal precioso del alambre ó tira del que está hecho el conjunto de tela metálica, por una combinación de oxidación y volatilización, siendo arrastrado en la corriente de gas. En tiempos pasados fueron adoptados varios métodos para reducir estas pérdidas, comprendiendo telas metálicas, recipientes, filtros etc. de recogida, diseñados para recoger el metal precioso de la corriente de gas despues de haberla volatilizado. No se ha demostrado que estos métodos fueran del todo satisfactorios, siendo por ello un objeto del presente inventó el reducir las pérdidas de metal platino, en origen, por átomos de metal de platino mas rígidamente enlazados a la superficie del catalizador.

10 Los catalizadores, de acuerdo con el presente invento, no estan restringidos al uso en la oxidación de amoníaco, pudiendose emplear, tanto en la oxidación, como en la reducción de retornos donde, por ejemplo, alta temperatura, presión, capacidad de aspiración ó algun otro factor tiene por resultado una pérdida de metal del grupo de platino. Son ejemplos de otras reacciones en las que los catalizadores del invento tienen aplicación:(I) la oxidación de

la fase de vapor de gases, tales como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCN}$  y moléculas orgánicas tales como los hidrocarburos; (II) las reacciones reformadoras y formadoras de agua del petróleo, usando un catalizador de platino y una base de alimentación de hidrocarburos; (III) la reducción de uno ó mas óxidos de nitrógeno con un combustible reductor gaseoso, tal como metano; y (IV) la reacción de metanación.

Hemos encontrado ahora que ciertos compuestos intermetálicos de Ru, Rh, Pd, Ir y Pt, con uno ó mas metales base, tienen alta estabilidad termodinámica y, simultáneamente, mantienen una elevada actividad cuando se emplean como catalizadores en reacciones de oxidación catalítica, por ejemplo, tales como la conversión de amoníaco a óxidos de nitrógeno. Los compuestos intermetálicos pueden formarse, con uno ó mas metales base, seleccionados del grupo consistente en Al, Sc, Y, los lantánidos, Ti, Zr, Hf, V, Nb y Ta. De estos metales base preferimos Sr, Hf, Nb y V.

Algunos ejemplos de compuestos de elevada estabilidad, son:  $\text{AlPt}_3$ ,  $\text{TiPt}_3$ ,  $\text{ZrPt}_3$ ,  $\text{HfPt}_3$ ,  $\text{YPd}_3$ ,  $\text{LnPd}$ ,  $\text{LnPd}_3$  y  $\text{Ln}_5\text{Pd}_2$  (donde Ln = Sm, Gd, Dy, Ho y Er)  $\text{HfIr}_3$ ,  $\text{TaIr}_3$ ,  $\text{NbIr}_3$ ,  $\text{HfIr}$ ,  $\text{TaPd}$ ,  $\text{TiRu}$ ,  $\text{ZrRu}$ ,  $\text{NbIr}$ ,  $\text{TaRh}_3$ ,  $\text{VIr}_3$  y  $\text{CeRu}_2$ .

Generalmente hablando, la mayoría de los compuestos intermetálicos comprendidos dentro del alcance del presente invento presentan una extrema dureza ó fragilidad y no es factible de estirar y tejerlos, por ejemplo en una malla para su uso en la oxidación de amoníaco.

Otro objeto del presente invento es hacer posible que, compuestos intermetálicos presentando tales propiedades y cayendo dentro del campo del invento, esten dispuestos en una forma en la que pueden usarse en reacciones catalíticas duras, por ejemplo, la oxidación de amoníaco.

De acuerdo con ello, el presente invento incluye un catalizador comprendiendo un substrato, que tenga depositada en él una primera capa superficial conteniendo un óxido de metal refractario y teniendo depositado sobre dicho óxido uno ó mas compuestos intermetálicos de la formula general  $A_x B_y$ , donde A es seleccionado del grupo consistente en Ru, Rh, Pd, Ir, y Pt, y B es seleccionado del grupo consistente en Al, Sc, Y, los lantanidos, Ti, Zr, Hf, V, Nb, y Ta, y donde x é y son integrales y pueden tener valores de 1 ó mas.

El substrato puede hacerse sea de materiales metálicos ó no metálicos, por ejemplo cerámicos.

Muchos compuestos del tipo  $A_x B_y$  pueden mezclarse entre si, encontrandose dentro del campo de este invento las estructuras en las que las capas de superficie depositadas sobre dicho óxido de metal refractario, contienen mas de un compuesto del-tipo  $A_x B_y$ .

Puede emplearse un número de diferentes técnicas para producir un recubrimiento en forma de una fina capa continua ó discontinua del compuesto intermetálico sobre dicho substrato metalico ó no metálico recubierto de óxido

de metal refractario. Si se desea, dicho recubrimiento puede ser en forma de una fina dispersión micro cristalina.

5 A modo de ejemplo, puede depositarse aluminio sobre la superficie de un óxido impregnado de platino mediante un proceso aluminizante de compresión. En este proceso se coloca el óxido impregnado de platino recubierto, sobre un substrato, en un recipiente resistente al calor, en una mezcla apropiada de productos químicos, tales, que el aluminio sea transferido por la fase de vapor a la superficie de óxido. A la temperatura aluminizante, típicamente 10 800-1000°C, ocurre la interacción entre el platino y aluminio, para dar el requerido compuesto intermetálico  $AlPt_3$ .

15 Alternativamente, puede usarse la deposición de vapor químico de  $ZrCl_4$ , para formar una capa de  $Pt_3Zr$ , ó puede emplearse electrodeposición, sea de electrolisis acuosa ó de sal fundida, para dar el compuesto necesario.

20 Sea cual fuere el método que se adopte, el propósito es formar una capa del compuesto intermetálico que, preferiblemente, pero no esencialmente, es firmemente adhesivo al substrato llevando el recubrimiento de óxido de metal refractario.

25 En otra técnica, los metales formando el compuesto intermetálico son preparados como una solución apropiada en agua ó en un disolvente orgánico. El compuesto se deposita sobre el substrato metálico recubierto de óxido, median-

te la adición de un agente reductor. El substrato se coloca en la solución mientras está teniendo lugar la precipitación y se recubre de una capa microcristalina, uniforme, del compuesto intermetálico.

5 El invento incluye también un óxido de nitrógeno ó ácido nítrico, hecho por un catalizador, de acuerdo con el invento.

10 En ciertas circunstancias, se prefieren substratos metálicos en forma de monolitos metálicos, como soportes, ya que, hablando generalmente, ellos presentan caídas de presión inferiores y poseen 1 1/2 - 3 veces, la superficie a la relación de volumen que puede obtenerse con un substrato cerámico en forma de celda de panal. El substrato cerámico normal tiene una superficie a la relación de volumen del orden de 600-700 pies cuadrados, por pie cúbico de substrato. Son ejemplos los productos de propiedad Ex20 (Corning), que tiene un área de superficie de 576 pies cuadrados/ pies cúbicos y Grace 400, que es 780 pies cuadrados/ pies cúbicos. Esto es lo mas alto obtenido hasta ahora, debiendo compararse con 1100 pies cuadrados/pies cúbicos, para plancha Kanthal D de 0.003" de espesor y 2000 pies cuadrados/ pies cúbicos, para plancha Kanthal D de 0.002" de espesor.

20 Un substrato de metal se hace convenientemente de lámina acanalada, de espesor entre 0.0015 y 0.0045 pulgadas (y preferiblemente de espesor 0.002 pulgada), que se junta para formar una estructura teniendo aproximadamente 400 cel-

das por pulgada cuadrada, cuando se considera en corte transversal. Una gama preferida de tamaños de celda es 200-800 celdas por pulgada cuadrada. La superficie adecuada a las proporciones de volumen son 1200 pies cuadrados por pie cúbico, con 400 celdas por pulgada cuadrada y 2000 pies cuadrados por pie cúbico, con 800 celdas por pulgada cuadrada.

Los metales que pueden usarse para la fabricación del soporte monolítico son aquellos que sean capaces de resistir elevadas temperaturas y rigurosas condiciones oxidantes. Ejemplos de tales aleaciones de metal base son aleaciones de níquel y cromo que tengan un contenido de agregado Ni + Cr mayor que 20% en peso y aleaciones de hierro incluyendo, por lo menos, uno de los elementos cromo (3-40 % peso), aluminio (1-10 % peso), cobalto (indicios - 5 % peso), níquel (indicios - 72 % peso) y carbono (indicios - 0.5 % peso). Elementos adicionales en indicios que pueden estar presentes en tales aleaciones para mejorar la consistencia y resistencia a oxidación - y a calor son:

	<u>% en peso</u>	
Si	0.2	0.9
Mn	0.2	0.7
Zr	0.01	0.20
Cu	0.01	0.15
Nb	0.01	0.3
Ta	0.8	1,2
Ti	0.8	1,2
Ce	0.01	1.0
Ca	0.01	0.5

Otros ejemplos para aleaciones de metal base capaces de resistir las condiciones rigurosas requeridas son las aleaciones hierro-aluminio-cromo que contienen tambien itrio. Estas contienen 0.5 - 12. % peso, Al, 0.1 - 3.0 % peso Y, 0 - 20 % peso, Cr y resto Fe. Estas se describen en la Patente EE.UU. nº 3298826. Otra gama de aleaciones Fe-Cu-Al-Y contienen 0.5 - 4 % peso, Al, 0,5 - 3.0 % peso Y, 20.0 - 95.0 % peso, Cr y resto Fe. Estas aleaciones se describen en la Patente EE.UU. nº 3027252.

Un substrato metálico que ha sido deformado mecánicamente para producir un área de superficie extendida posee, cuando es comparado con un substrato no deformado simple, un área de superficie muy aumentado para el mismo volumen. Tipicamente, el área de superficie aumentada puede lograrse acanalando ó doblando en un molde y devanando una lámina plana y una lámina acanalada juntas, en un tubo teniendo un corte transversal espiral.

En una realización del presente invento, el substrato metálico que se emplea como soporte monolítico para el catalizador, primero se riza, acanala, dobla, endenta y/ó perfora de tal forma, que se produce un área de superficie muchísimo mas expuesta. Tal area de superficie es, normalmente, mucho mayor que la obtenida con un panel cerámico ó con soportes de catalizador en forma de partículas para el mismo volumen dado. Un ejemplo de un substrato metálico hecho de acuerdo con este invento, comprende un rollo de

plancha acanalada de una aleación resistente al calor, interfoliada con una lámina no acanalada de esta aleación. Alternativamente, pueden usarse dos planchas acanaladas con las corrugaciones en cada plancha, paralelas ó transversales relativas entre si. Luego se provee un substrato enrollado con un recubrimiento de óxido, firmemente adherente, que es poroso y absorbente y tiene un área de superficie elevada y que actua como el portador para la segunda capa catalíticamente activa conteniendo uno ó mas de los compuestos intermetálicos catalíticos, como se han descrito aquí.

Las aleaciones resistentes al calor, comprendiendo el substrato de metal extendido, son alternativamente aleaciones que tienen un contenido mínimo de niquel mas cromo, de 20% por peso, son aleaciones típicas que pueden usarse por tanto, para el substrato de metal extendido, los aceros inoxidable de elevado niquel y cromo y productos patentados tales como "INCONEL" (Marca Registrada) 600 é "INCONEL" 601.

La estructura metálica de panel, que lleva encima un primer recubrimiento de un óxido de metal refractario, se impregna ó recubre, además, con uno ó mas de los compuestos intermetálicos arriba especificados, son óxidos apropiados de metal refractario, comprendiendo dicho primer recubrimiento, uno ó mas de los óxidos de B, Al, Si, Be, Mg, Ca; Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Th, los lantanidos y los actinidos. Las capas preferidas de óxido de metal refractario son aque-

5 llas que comprenden miembros de la familia gamma ó de alumina  
activada. Esto puede prepararse, por ejemplo, precipitando  
un gel de alumina acuosa y luego secando y calcinando para  
expulsar el agua hidratada y proporcionar gama alumina acti  
va. Un óxido de metal refractario activo, especialmente pre-  
ferido, se obtiene secando y calcinando a temperaturas de  
300° a 800° una mezcla precursora de fases de alumina acuosa  
predominando en trihidrato cristalino, esto es, conteniendo  
10 en exceso de 50 por cien por peso de la composición de hidra-  
to de alumina total, preferiblemente de 65 - 95 por cien por  
peso de una ó mas de las formas de trihidrato de gibbsita,  
bayerita y norstrandita, mediante difracción de rayos X.  
Preferimos usar hidrato de alumina de la British Aluminium  
Co. grado MH170 y convertirlo en alumina activada secando  
15 y metiendola al fuego como arriba se ha descrito. Preferimos  
proveer el sustrato metálico con una primera capa de óxido,  
firmemente adherente, en un proceso esencialmente de dos eta-  
pas. En la primera etapa se oxida térmicamente el sustrato  
metálico para proveer una primera capa fina de óxido que  
20 actua como una llave. Preferimos efectuar oxidación térmica  
manteniendo el sustrato metálico formado entre 1000-1200°C  
en el aire ó vapor amoníaco desintegrado humedo, durante 1  
hora. La temperatura mas elevada se requiere con aleaciones muy  
resistentes a la oxidación, tales como la gama Kanthal y se  
25 prefiere la atmósfera de hidrógeno mas humeda con aleaciones  
que tengan un elevado contenido de Ni.

La película conteniendo oxigeno adherente ú oxido,

para aplicación, tanto a substratos metálicos como no metálicos, puede producirse por cualquiera de los varios métodos conocidos, incluyendo técnicas químicas. La película debe ser de suficiente espesor para proporcionar una adecuada capacidad absorbente para retener la aleación catalíticamente activa, comprendiendo uno ó mas de los metales del grupo de platino, La película es, preferiblemente, de 0.0004 a 0.001 pulgadas de espesor.

Donde está presente el aluminio en la aleación, formando el substrato de metal extendido, puede producirse la película de óxido tratando la superficie conteniendo aluminio con una solución de un carbonato alcalino, usualmente una solución de carbonato-cromato de sodio. La película puede producirse por oxidación anódica de la superficie de metal, en la que el metal hace de ánodo en una solución electrolítica. En superficies conteniendo aluminio anodizante, se emplea comunmente como electrolito una solución de ácido sulfúrico al 15%, pero pueden usarse otros electrolitos ácidos, tales como ácido crómico, ácido oxálico, ácido fosfórico y algunas veces ácido bórico. La película de óxido a la que se refiere este invento se coloca deliberadamente y no incluye las películas relativamente finas de óxido natural, que se producen algunas veces en superficies de metal que han sido expuestas a la atmósfera.

Un método para formar una capa de alumina en estas aleaciones, que no contiene suficiente aluminio para formar su propia capa de alumina en la oxidación, es el uso de Calo

5 rising (Marca Registrada). Esto implica el depósito de vapor de un recubrimiento de aluminio seguido de anodización ó calentamiento en un gas conteniendo oxígeno. Recubrimientos alternativos tales como cromato, fosfato, sílice ó silicato ó zirconio, pueden ser depositados todos mediante métodos conocidos.

10 Los soportes cerámicos pueden ser, sea del tipo de particula, por ejemplo píldora ó pueden ser monolítico. Soportes cerámicos monolíticos son, preferiblemente, del tipo "panal" teniendo una formación regular de canales de flujo de gas. Pueden usarse materiales adecuados para constituir el soporte cerámico, tales como circon-mullita, mullita, alfa alúmina, silimanita, silicatos de magnesio, arcilla de caolin, zirconio, petalita, espodúmeno, cordierita y la mayoría de los silicatos de aluminio.

15 Productos patentados que pueden usarse son los que se describen en la Patente Estado-Unidense Talsma nº 3.397.154, la Patente Estadounidense Stiles nº 3.498.927 y la Patente Británica Corning nº 882.484. Ejemplos son "Torvex" (Marca Registrada) que es un panal de mullita teniendo ocho corrugaciones por pulgada y llevando un recubrimiento fino de alúmina; "Thermacomb" (Marca Registrada) un panal de cordierita suministrado por la American Lava Corporation y Ex 20, un panal de cordierita suministrado por la Corning Glass.

25 Son soportes apropiados de sílice poroso, del tipo píldora, por ejemplo, el vendido bajo la marca "Silocel" carbón de leña granular, granulos ó píldoras de alfa ó gama

alumina, que se encuentran naturales ó silicatos de aluminio sintéticos, magnesia, tierra de diatomeas, bauxita, titania, zirconia, piedra caliza, silicato de magnesio, carburo de silicón, carbonos activados é inactivados. Los materiales antedichos pueden estar en forma de partículas formadas regular ó irregularmente, tales como tubos capilares, estirados, varillas, bolas, piezas rotas ó tejas, etc.

El soporte de partícula cerámica ó estructura de panel lleva depositado, preferiblemente, un primer recubrimiento de un óxido de metal refractario que se imprégna ó recubre, además, con uno ó mas de los compuestos intermetálicos mencionados arriba. Los óxidos de metal refractarios, apropiados, comprendiendo dicho primer recubrimiento, son, uno ó mas de los óxidos de B. Al, Si, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Th, los lantanidos y los actinidos. Capas preferidas de óxido de metal refractario comprenden miembros de la familia de gama alumina ó alumina activada. Esto puede prepararse, por ejemplo, precipitando un gel de alumina acuosa y despues secar y calcinar, para expulsar el agua hidratada y proporcionar gama alumina activa. Un óxido de metal refractario activo especialmente preferido, se obtiene secando y calcinando a temperaturas de 400° a 800°C una mezcla precursora de fases de alumina acuosa predominando en trihidrato cristalino, que contenga en exceso de 50 por cien por peso de la composición total de hidrato de alumina, preferiblemente de 65 a 95 por cien por peso, de una ó mas de las formas de trihidrato de gibbsita, bayerita y norstrandita,

mediante difracción de rayos X. Preferimos usar hidrato de alumina, grado MH 170, de la British Aluminium Co. y convertirlo en alumina activada secando y sometiendo al fuego como se describe arriba.

5 Hay muchas técnicas para la preparación de un recubrimiento fino de óxido de metal refractario, catalíticamente activo, en una elevada área de superficie, conteniendo uno ó mas de los óxidos de metal refractario que transforman en propiedades beneficiosas, respecto a envejecimiento é inercia, a los compuestos intermetálicos depositados a temperatura elevada bajo condiciones oxidantes y reductoras.

10 Un recubrimiento de óxido adherente preferido, depositado en el substrato metálico ó el no metálico extendido, es alumina en la que el area de superficie de la alumina cae dentro de los 50-500 metros cuadrados por gramo de alumina.

15 Un método para la deposición de alumina acuosa se propone en la Patente Estado-Unidense nº 2.406.420. Cualquier compuesto de aluminio conveniente, tal como aluminatos de metal alcalino y sales de aluminio, pueden usarse como material de partida. Se usan, sea precipitantes ácidos ó básicos, según el caracter del material de partida. Precipitan-  
20 tes ácidos apropiados son cloruro amónico, sulfato amónico, nitrato amónico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, etc. Precipitantes básicos apropiados son hidróxido amónico, hidróxi-  
25 do sódico, hexa-metilen tetraamina, etc.

Otro método es precipitar la alumina acuosa de una solución de un aluminato de metal alcalino, conteniendo hidró

xido de aluminio y metal alcalino en exceso, directamente a los substratos de metal ó cerámicos, formando parte del presente invento. Si se mantiene la solución de aluminato a una temperatura de 60° - 85°C, se deposita una película ó recubrimiento de trihidrato de alfa alumina (gibbsita). El calentamiento subsiguiente a 250- 180°C, convierte el trihidrato en el monohidrato y el calentamiento ulterior a 540° convierte el monohidrato en gama alumina, sin pérdida del recubrimiento de la muy elevada área de superficie que se produce por este método. La elevada área de superficie resulta de la formación de agregados de cristal hexagonal de tamaño aproximado de 8x8x20 micras. Microporos del tamaño de 40 Å de diámetro, están presentes en los agregados de cristal hexagonal, pero parece que no juegan ningún papel en la actividad catalítica de la estructura.

Preferimos una carga de recubrimiento fino que está dentro de los 5 - 50% por peso del substrato de monolito metálico. Una carga apropiada de  $Al_2O_3$  sobre Kanthal D (Marca Registrada) teniendo 400 celdas por pulgada cuadrada, es de 10% por peso. El área de superficie de la alumina es de 50 - 500 metros cuadrados por gramo de alumina. El método aluminato de depósito de alumina, arriba descrito, da un área de superficie de 120 - 160 metros cuadrados por gramo de alumina.

Aun otro método para el depósito de un recubrimiento fino de alumina adherente, sobre un substrato metálico ó cerámico, es preparar una pasta de gibbsita preactivada (tri

hidrato de alumina) y un monohidrato de alumina, teniendo una proporción sólido-liquido de entre 25 y 50% y un pH menor que 7 y usando esto para impregnar el sustrato formado por inmersión completa. La fuerza exacta de la pasta usada (que puede ser determinada por prueba y error) deberá ser suficiente para producir un recubrimiento fino de alumina del espesor requerido. Luego se deja secar el sustrato en aire caliente y, finalmente, se quema durante 2 horas a 450°C para formar chi y gama alumina en recubrimiento adherente hasta 0.002 pulgadas de espesor en el sustrato metálico. Se producen agregados de cristal de diametro de 3 - 7 micras, teniendo microporos de, aproximadamente, el mismo tamaño, es decir, 40 Å en diámetro.

Otro método aun de depositar un recubrimiento fino de alumina adherente en el sustrato, es usar una pasta de monohidrato de alfa alumina. Después de inflamar a 450°C se forma gama alumina teniendo un area de superficie entre 100 y 300 metros cuadrados por gramo. Se añade gama alumina a monohidrato de alfa alumina en el estado pastoso, antes de quemar, con el fin de formar una mezcla tixotropica. Cristalita ó agregados de cristal de 20 - 100 Å se forman. Los diámetros de microporo siguen los mismos a 40 Å.

Apropiados trihidratos de alumina patentados (gibbsita) son, "FRF '80" suministrados por la British Aluminium Chemicals Ltd., y "C 333" suministrado por Conoco. Monohidratos de alumina apropiados (boehmita) son "Sol-Gel Alumina" suministrados por la United Kingdom Atomic Energy Autho

rity. "Dispal M" suministrado por Conoco y "Condea F" suministrado por el Grupo Condea. Se añade gibbsita a "Sol-Gel Alumina" (que es boehmita microcristalina) en estado pastoso, con el fin de formar una mezcla tixotropica.

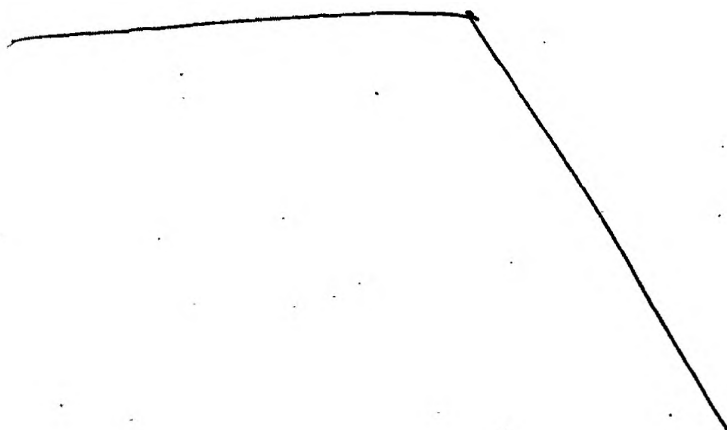
5           Opcionalmente pueden estar presentes uno ó mas de los óxidos titania, zirconia, hafnia y toria, en la alumina, con el fin de proporcionar una estabilización adicional de la capa de oxido intermedio (recubrimiento fino). Tambien pueden usarse otros óxidos de tierras raras, óxidos de tierras alcalinas y óxidos de metal alcalino.

10

Muchos de los substratos metálicos conteniendo aluminio, de acuerdo con el presente invento, tienen la propiedad de oxidar "hacia dentro". Es decir, que creemos que un factor cooperante al buen fin del presente invento es el hecho de que el substrato mismo de metal extendido, que forma parte de la estructura catalítica del presente invento, tiene una tendencia de oxidar bajo condiciones muy fuertemente oxidantes, de tal forma que la primera capa de la película de óxido adherente no tiende a crecer sobre ó cubrir la capa mas exterior del compuesto intermetálico.

15

20





REIVINDICACIONES

=====

En esta Patente de Invención se reivindica:

5

10

15

1.- Perfeccionamientos en el procedimiento de obtención de una composición catalizadora, referente a un procedimiento para reducir la cantidad de platino del grupo de metal perdido por volatilización, reducción y oxidación en una reducción catalítica o reacción de oxidación, en la cual la catálisis incluye un grupo de metal de platino seleccionado del grupo consistente en Ru, Th, Pd, Ir y Pt, caracterizado porque el procedimiento incluye las operaciones de contactar los reactivos de la oxidación o reacción de la reducción a alta temperatura y presión con un catalizador, comprendiendo un substrato en el que se ha depositado un primer recubrimiento conteniendo un óxido de metal refractario, depositando además sobre dicho óxido uno o más compuestos intermetálicos de la fórmula general  $A_x B_y$  en la que A se ha seleccionado del grupo consistente en Ru, Th, Pd, Ir y Pt y B se ha seleccionado del grupo consistente en Al, Sc, Y los lantánidos Tl, Zr, Hf, V, Nb, y Ta y donde X e Y son integrales y pueden tener valores de 1 o más.

20

2.- Perfeccionamientos en el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el substrato es metálico.

25

3.- Perfeccionamientos en el procedimiento según la reivindicación 2 en el que el substrato metálico se hace de una aleación teniendo un contenido de níquel agregado y cromo, mayor que 20% en peso.



4.- Perfeccionamientos en el procedimiento según la reivindicación 2, en el que el substrato metálico se ha-

..../..



ce de una aleación de hierro incluyendo, por lo menos, uno de los siguientes elementos:

- 5. cromo . . . . . 3 - 40 % en peso
- aluminio . . . . . 1 - 10 % peso;
- cobalto indicios hasta 5 % peso;
- níquel indicios - 72 % peso y
- carbono indicios - 0,5 % peso.

10. 5.- Perfeccionamientos en el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que en el sustrato metálico se incluyen, por lo menos, uno de los siguientes elementos presentes, desde indicios hasta el porcentaje indicado.

- 15. silicona . . . . . 0.2
- manganeso . . . . . 0.2
- zirconio . . . . . 0.01
- cobre . . . . . 0.01
- niobio . . . . . 0.01
- tántalo . . . . . 0.08
- titanio . . . . . 0.08
- 20. cerio . . . . . 0.01
- calcio . . . . . 0.01

25. 6.- Perfeccionamientos en el procedimiento según la reivindicación 2, en el que el sustrato metálico se compone de 0.5 a 12 % en peso de aluminio; 0.1 a 3.0 % en peso de ytrio; 0 a 20 % en peso de cromo y el resto hierro.

7.- Perfeccionamientos en el procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el sustrato metálico se



compone de 0.5 a 4 % en peso de aluminio; 0.5 a 3.0 % en peso de ytrio; 20 a 95 % en peso de cromo y el resto hierro.

5

8.- Perfeccionamientos en el procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el substrato se hace de un material cerámico.

10

9.- Perfeccionamientos en el procedimiento según la reivindicación 8, en el que el substrato es monolítico y se hace de un material seleccionado de los grupos consistentes en zircon-mullita, mullita, alfa-alumina, siliamanita, silicatos de magnesio, zircon petalita, espodúmeno, cordierita y silicatos de aluminio.

15

10.- Perfeccionamientos en el procedimiento según la reivindicación 8, en el que el substrato se hace en forma de píldoras y constituyéndose de un material seleccionado del grupo consistente en carbón vegetal granular, gránulos ó píldoras de alfa ó gama alumina, alumino silicatos de formación natural o sintéticos, magnesita, tierra diatomacea, bauxita, titanita, zirconia, piedra caliza, silicato de magnesio, carburo de silicón, carbonos activados é inactivados.

20

25

11.- Perfeccionamientos en el procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer recubrimiento se efectúa, por lo menos, con un óxido de metal seleccionado del grupo de metal consistente en B, Al, Si, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Th, los lantánidos y los actínidos.



5  
12.- Perfeccionamientos en el procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto intermetálico  $A_xB_y$  es seleccionado del grupo consistente en  $TiPt_3$ ,  $ZrPt_3$ ,  $HfPt_3$ ,  $YPd_3$ ,  $LnPd$ ,  $LnPd_3$ , y  $Ln_5Pd_2$  (donde  $Ln = Sm, Gd, Dy, Ho$  y  $Er$ )  $HfIr_3$ ,  $TaIr_3$ ,  $NbIr_3$ ,  $HfIr$ ,  $TaPd$ ,  $TiRu$ ,  $ZrRu$ ,  $NbIr$ ,  $TaRh_3$ ,  $VIr_3$  y  $CoRu_2$ .

10  
13.- Perfeccionamientos en el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que la reacción de la oxidación es la oxidación catalítica de gas amoníaco siendo llevado fuera a una temperatura dentro del orden de (850 - 950) o.c.

14.- "PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA COMPOSICION CATALIZADORA".

15  
De conformidad en un todo en lo esencial y fines industriales a lo descrito en la precedente memoria descriptiva.

Esta memoria consta de VEINTIDOS hojas escritas o mecanografiadas por una sola cara a doble espacio.

Madrid, 13 FEB. 1978

Por autorización de la interesada.

JOSE LOPEZ GONZALEZ  
F.P.