



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	469.290	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	28-4-1978	

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**

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
792.174	29-4-1977	EE.UU.

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

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE PRODUCIR UNA COMPOSICION CATALITICA"

71 SOLICITANTE (S)
ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION (Case No. 75-10)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
70 Wood Avenue South, Metro Park Plaza, Iselin, Nueva Jersey, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
Saul G. Hindin y Joseph C. Dettling

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-68.710)

jga

POOR  
QUALITY

1           La presente invención se refiere a la producción  
de estructuras catalíticas, que tienen una composición ca-  
talíticamente activa, que contiene un componente metálico  
5           catalíticamente promotor y un soporte de óxido refractario  
de gran superficie específica, la cual composición se depo-  
sita sobre un portador de tamaño macroscópico. El componen-  
te metálico catalíticamente promotor contiene preferible-  
mente uno o más metales del grupo del platino, y el porta-  
dor de tamaño macroscópico es preferiblemente de una super-  
10          ficie específica total pequeña. La composición catalítica-  
mente activa muestra una fuerte adherencia al portador, y  
los catalizadores tienen una actividad superior. Estas ca-  
racterísticas son el resultado de producir los catalizado-  
res por el procedimiento de la presente invención. Los ca-  
15          talizadores promueven reacciones químicas y son particular-  
mente útiles para promover reacciones de oxidación y reduc-  
ción, especialmente en las condiciones enérgicas que se em-  
plean para convertir los constituyentes contaminantes de  
los gases residuales en materiales menos nocivos.

20           Cuando se preparan catalizadores soportados sobre  
portadores de tamaño macroscópico, es conocido depositar un  
soporte de óxido refractario, de gran superficie específi-  
ca sobre el portador y, seguidamente, impregnar el soporte  
con un componente metálico del grupo del platino. Este tipo  
25          de método se describe en la patente de Estados Unidos Nº  
3.565.830. Esta patente, así como la patente de Estados Uni-  
dos Nº 3.331.787, describe otro método de producir los ca-  
talizadores, que implica combinar el componente metálico  
del grupo del platino, en forma soluble en agua, con el so-  
30          porte de óxido refractario, de gran superficie específica,

1 -y depositar la composición sobre el portador de tamaño ma-  
croscópico mediante inmersión de este último en una suspen-  
sión acuosa de la composición de soporte de gran superfi-  
cie específica y metal del grupo del platino. En estas pa-  
5 tentes se describe que el componente metálico del grupo del  
platino puede ser convertido en forma insoluble en agua,  
es decir, fijado sobre el soporte de óxido refractario de  
gran superficie, sometiendo a la composición de gran super-  
ficie y metal del grupo del platino, por ejemplo, a una  
10 atmósfera de sulfuro de hidrógeno, antes de colocar la com-  
posición sobre el portador. Así, el ejemplo II de la paten-  
te de Estados Unidos Nº 3.331.787, describe la adición de  
sulfuro de hidrógeno a una suspensión acuosa que contiene  
alúmina y ácido cloroplatínico, para la preparación de ca-  
15 talizadores soportados sobre portadores de tamaño macroscó-  
pico. Estas patentes exponen también que el soporte de gran  
superficie específico puede ser molido antes de depositarlo  
sobre el portador de tamaño macroscópico y, en algunos ca-  
sos, esto se efectuó en presencia de un ácido, véanse Ejem-  
20 plos I y XII de la patente de Estados Unidos Nº 3.565.830.  
En la preparación del Ejemplo II de la patente de Estados  
Unidos Nº 3.331.787 (Ejemplo XIII de la patente de Estados  
Unidos Nº 3.565.830), en el cual se fijó el metal del grupo  
del platino sobre el soporte, antes de ser añadido al por-  
25 tador, la molienda del soporte que contenía el metal del  
grupo del platino fijado, se efectuó sin la adición de áci-  
do.

En la producción de materiales que son composicio-  
nes de un componente metálico catalíticamente promotor, por  
ejemplo, que contiene un metal del grupo del platino, y una  
30

1 composición catalítica de óxido refractario de gran super-  
ficie específica soportada sobre un portador de tamaño ma-  
croscópico, es importante que el producto se caracterice  
por una buena adherencia de la composición catalítica al  
5 portador. Aunque a este respecto se proporciona una venta-  
ja considerable cuando el material portador de tamaño ma-  
croscópico es poroso para el agua, para distinguirlo de los  
materiales esencialmente no porosos, tales como superficies  
metálicas o de porcelana, es importante la mejora de la ad-  
10 herencia de la composición catalíticamente activa a ambos  
tipos de portadores. El problema de obtener una buena adhe-  
rencia de la composición catalítica al portador, es impor-  
tante en la situación usual, puesto que una finalidad prin-  
cipal de la colocación de la composición sobre el portador,  
15 es proporcionar una estructura que tenga una actividad ca-  
talítica satisfactoriamente estable y una estabilidad físi-  
ca a lo largo de la totalidad de los prolongados períodos  
de utilización en condiciones severas de temperatura y de  
esfuerzo mecánico, como las que se encontrarán, por ejemplo,  
20 cuando se utilice la estructura catalítica para el tratamien-  
to de los constituyentes contaminantes del aire de los ga-  
ses de escape de vehículos automóviles. Los catalizadores  
producidos por el procedimiento de la presente invención,  
muestras tales características en un grado notable.

25 De acuerdo con la presente invención, se producen  
catalizadores, poniendo en contacto un soporte de óxido re-  
fractario de gran superficie específica, finamente dividido,  
con una solución de componente metálico catalíticamente pro-  
motor, soluble en agua, que contiene preferiblemente uno o  
30 más metales del grupo del platino, y obteniendo una compo-

1 -sición que está esencialmente desprovista de líquido libre  
o sin absorber. El componente metálico catalíticamente pro-  
motor de la composición sólida y finamente dividida, se  
5 convierte en una forma esencialmente insoluble en agua, mien-  
tras que la composición permanece esencialmente libre de  
líquido sin absorber. Este procedimiento puede ser efectua-  
do, empleando un soporte de óxido refractario, por ejemplo  
alúmina, incluidas las alúminas estabilizadas, que esté su-  
10 ficientemente seca para que absorba esencialmente la tota-  
lidad de la solución que contiene el componente metálico  
catalíticamente promotor, es decir, que las cantidades de  
la solución y del soporte, así como el contenido de humedad  
de este último, son tales que su mezcla tiene una ausencia  
15 esencial de solución libre o sin absorber, cuando se comple-  
ta la adición del componente metálico catalíticamente pro-  
motor y durante la conversión de este último a la forma in-  
soluble en agua. Por lo tanto, durante esta última conver-  
sión o fijación del componente metálico catalíticamente pro-  
20 motor, sobre el soporte, la composición permanece esencial-  
mente seca, es decir, carece sustancialmente de fase líqui-  
da separada o libre.

La composición que contiene el componente metáli-  
co catalíticamente promotor, fijado, se tritura en forma de  
una suspensión, la cual es preferiblemente ácida, para pro-  
25 porcionar partículas sólidas que son, ventajosamente, prin-  
cipalmente de un tamaño de hasta aproximadamente 10 ó 15 mi-  
cras. La suspensión resultante se utiliza para recubrir un  
portador de tamaño macroscópico, que tiene preferiblemente  
una superficie específica pequeña, y la composición se seca  
30 y puede ser calcinada. En estos catalizadores, la composi-

1 -ción del componente metálico catalíticamente promotor y del  
soporte de gran superficie, muestra una fuerte adherencia  
al portador, incluso cuando este último es esencialmente  
no poroso, como puede ser el caso de los portadores metáli-  
5 cos por ejemplo, y los catalizadores tienen una actividad  
catalítica y una duración muy buenas, cuando se emplean en  
condiciones de reacción enérgicas.

Aunque la solicitante no desea quedar comprometida por la teoría, el rendimiento superior de actividad de  
10 los catalizadores producidos por esta invención, puede dar  
como resultado el que esencialmente la totalidad del compo-  
nente metálico catalíticamente promotor, que se añade por  
el método de esta invención esté íntimamente asociado con  
15 las partículas de soporte de óxido refractario en el momen-  
to en que el componente metálico catalíticamente promotor  
se convierte en la forma insoluble en agua. Este tratamien-  
to de fijación puede proporcionar una buena dispersión del  
componente metálico catalíticamente promotor, sobre el so-  
20 porte, y evitar una reducción de la actividad catalítica  
por la formación de partículas separadas del metal catalíti-  
camente promotor, las cuales pueden ser más fácilmente obje-  
to de pérdida desde el catalizador, o sinterizarse durante  
su uso. Cuando el componente metálico catalíticamente promo-  
25 tor no está fijado al soporte, aquel puede emigrar en la  
composición y puede no estar distribuido uniformemente por  
el soporte, pudiendo mostrar los materiales resultantes va-  
riaciones indeseables de actividad catalítica por la super-  
ficie del catalizador.

El método de esta invención proporciona además  
30 composiciones de contenido uniforme y cierto de metal cata-

1 líticamente promotor, puesto que esencialmente la totali-  
dad del componente metálico añadido mediante dicho método  
al sistema de preparación, queda en el catalizador, y las  
composiciones contienen esencialmente la cantidad calcula-  
5 da del único o de los varios componentes metálicos catalí-  
ticamente promotores y activos. En algunos casos, puede de-  
positarse, simultáneamente o secuencialmente, una plurali-  
dad de componentes metálicos catalíticamente activos, sobre  
un determinado soporte de óxido refractario. El íntimo mez-  
10 clado de las composiciones de óxido refractario-componente  
metálico catalíticamente promotor, preparadas separadamente,  
de composición diferente, producidas por el método de esta  
invención, permite la producción de una diversidad de cata-  
lizadores, cuyo contenido metálico puede ser estrechamente  
15 regulado y seleccionado para los efectos catalíticos parti-  
culares. Tales composiciones mixtas pueden contener, si se  
desea, uno o más componentes metálicos catalíticamente pro-  
motores, sobre una porción de las partículas de soporte de  
óxido refractario, y uno o más componentes metálicos cata-  
20 líticamente promotores y diferentes, sobre otra porción de  
las partículas de soporte de óxido refractario. Por ejemplo,  
la composición puede tener un componente metálico del grupo  
del platino sobre una porción de las partículas de óxido  
refractario, y un componente metálico de base sobre una por-  
25 ción diferente de las partículas de óxido refractario. Al-  
ternativamente, se pueden depositar diferentes metales del  
grupo del platino o diferentes metales de base, sobre por-  
ciones separadas de las partículas de soporte de óxido re-  
fractario, en una composición dada. Por lo tanto, es eviden-  
30 te que el procedimiento de esta invención es altamente ven-

1 -tajoso, puesto que proporciona catalizadores de una composición que puede variarse fácilmente y regularse estrechamente.

5           Otras ventajas del método de esta invención son el que los componentes del grupo de los metales preciosos o del grupo de los metales de base, solos o en mezcla, pueden formarse en capas separadas sobre un óxido refractario de gran superficie específica, que puede ser depositado subsiguientemente sobre un portador de tamaño macroscópico.

10. Esto proporciona la máxima disponibilidad de componentes metálicos que están presentes en pequeñas cantidades, depositándolos sobre la superficie externa del portador. Otra versión del método de esta invención es depositar componentes metálicos seleccionados, en la porción de entrada de

15 reaccionante de una estructura alveolar o de otro tipo, y depositar diferentes componentes metálicos a lo largo del cuerpo o sobre la otra porción extrema del portador. Este último método permite depositar capas substancialmente discontinuas de diversos componentes metálicos sobre óxidos

20 refractarios de gran superficie específica, con el fin de obtener el máximo uso de los componentes catalíticos caros, o de conseguir ciertas ventajas catalíticas, tales como el que una porción de entrada que está siendo recubierta con componentes, proporcione actividad de encendido o de iniciación de la reacción, a temperaturas relativamente bajas. Si

25 los componentes metálicos no son depositados selectivamente sobre el portador y fijados al óxido refractario, pueden moverse libremente desde una capa del catalizador hasta la siguiente.

30

De acuerdo con esta invención, la composición del

1 componente metálico catalíticamente promotor y soporte de  
óxido refractario, puede prepararse mezclando una solución  
acuosa que contiene una forma soluble en agua del metal ca-  
talíticamente promotor, con un soporte de gran superficie  
5 específica y finamente dividido, hasta que la solución sea  
absorbida esencialmente por completo en el soporte. La so-  
lución puede contener uno o más compuestos solubles en agua  
de un metal precioso o de un metal de base. El uso de meta-  
les del grupo del platino se prefiere frecuentemente, y los  
10 compuestos metálicos del grupo del platino, solubles en agua,  
empleados, pueden ser, por ejemplo, un compuesto básico, tal  
como un hidróxido de platino o un complejo de tetraamina,  
o un compuesto ácido, tal como ácido cloroplatínico o nitra-  
to de rodio. Los compuestos metálicos de base, útiles, in-  
15 cluyen las sales solubles en agua, tales como los nitratos,  
formiatos, otros compuestos que contienen oxígeno, y simi-  
lares. Se pueden producir composiciones altamente adecuadas,  
combinando un soporte con un compuesto de platino básico y  
con un compuesto ácido de otro metal del grupo del platino,  
20 tal como rodio o paladio. Los compuestos separados de los  
metales catalíticamente promotores, pueden ser añadidos al  
soporte en una o más soluciones acuosas, para proporcionar  
dos o más metales sobre partículas de soporte dadas.

Después de combinar la solución de metal catalíti-  
25 camente promotor y el soporte de óxido refractario de gran  
superficie, se fija sobre el soporte el componente metálico  
catalíticamente promotor, es decir, se convierte en una for-  
ma esencialmente insoluble en agua, al tiempo que la compo-  
sición permanece esencialmente desprovista de medio acuoso  
30 libre o sin absorber. La conversión puede efectuarse por tra-

1 -tamiento con un gas, tal como sulfuro de hidrógeno o hidró-  
geno, o con un líquido, tal como ácido acético u otros agen-  
tes, que pueden estar en forma líquida, especialmente una  
solución acuosa, por ejemplo, hidrazina. La cantidad de lí-  
5 quido utilizada, sin embargo, no es suficiente para que la  
composición contenga cualquier cantidad importante o sus-  
tancial de líquido libre o sin absorber, durante la fija-  
ción del metal catalíticamente promotor sobre el soporte.  
El tratamiento de fijación puede ser con un gas reactivo o  
10 con uno que sea esencialmente inerte, por ejemplo, la fija-  
ción puede ser efectuada por calcinación de la composición  
en aire o en otro gas, que puede ser reactivo con el compo-  
nente metálico catalíticamente promotor, o esencialmente  
inerte. El componente metálico catalíticamente promotor, in-  
15 soluble o fijado, resultante, puede estar presente en forma  
de sulfuro, óxido, metal elemental o en otra forma. Cuando  
se depositan sobre el soporte una pluralidad de componentes  
metálicos catalíticamente promotores, la fijación puede em-  
plearse después de depositar cada uno de los componentes  
20 metálicos, o después de depositar una pluralidad de tales  
componentes metálicos.

El componente metálico promotor; catalíticamente  
activo, de los catalizadores producidos mediante esta in-  
vención, puede comprender uno o más metales, los cuales pue-  
25 den estar en forma elemental o combinada, como en el caso  
de aleaciones, sales, óxidos y similares. Los metales son  
generalmente, los metales pesados o de transición de los  
grupos III a VIII, que tienen un número atómico de por lo  
menos aproximadamente 23. Los metales incluyen metales de  
30 base, tales como los metales del grupo del hierro, hierro,

1 níquel y cobalto; los metales de los grupos VB y VIB, por  
ejemplo, vanadio, cromo, molibdeno y wolframio; cobre, zinc;  
manganeso; renio y combinaciones de tales metales. Frecuen-  
5 prendidos entre aproximadamente 24 y 30. Los metales pre-  
ciosos pueden estar también en los catalizadores, como com-  
ponentes catalíticamente activos, y es muy preferible que  
estén presentes uno o más metales del grupo del platino. La  
10 cantidad de metal promotor es, generalmente una porción me-  
nor de la composición catalítica, y la cantidad es suficien-  
te para proporcionar un efecto catalíticamente promotor de-  
seado, durante el uso del catalizador. Tales cantidades pue-  
den depender de la elección del metal y del uso que se pre-  
tenda para el catalizador, y las cantidades son generalmen-  
15 te, de por lo menos aproximadamente 0,01 % en peso del ca-  
talizador. Estas cantidades pueden ser hasta aproximadamente  
30 a 40% o más y, preferiblemente, las cantidades son de  
aproximadamente 0,1 a 20%. En el caso de los metales de ba-  
se o no preciosos, las cantidades son frecuentemente de por  
20 lo menos aproximadamente un 1% del catalizador. La activi-  
dad catalítica del componente metálico promotor es general-  
mente, significativamente mayor que cualquier actividad de  
tal tipo que muestre el soporte de óxido refractario o los  
portadores de tamaño macroscópico de los catalizadores.

25 En los catalizadores preferidos producidos por es-  
ta invención, el metal del grupo del platino está presente  
en el componente promotor, catalíticamente activo, en una  
cantidad suficiente para proporcionar composiciones que ten-  
gan una actividad catalítica significativamente acrecentada,  
30 debido al componente metálico del grupo del platino. Los me-

1 -tales del grupo del platino utilizables, añadidos en forma  
de solución al soporte de óxido refractario, incluyen, por  
ejemplo, platino, rutenio, paladio, iridio y rodio, y mez-  
clas o aleaciones de tales metales, por ejemplo, platino-  
5 -paladio, platino-rodio, platino-paladio-rodio. Cuando se  
emplean una pluralidad de metales del grupo del platino,  
estos pueden ser depositados sobre el soporte, separada o  
simultáneamente. La cantidad de metal del grupo del plati-  
no es una porción menor de los catalizadores y, generalmen-  
10. te, desde un punto de vista económico, no exceden de apro-  
ximadamente un 5% del catalizador compuesto. Por ejemplo,  
la cantidad puede ser de aproximadamente 0,01 a 4% y, pre-  
feriblemente, es de aproximadamente 0,03 a 1%. Cuando el  
componente metálico del grupo del platino de los cataliza-  
15 dores, contiene más de uno de tales metales, este componen-  
te puede estar compuesto, por ejemplo, por una cantidad  
principal de platino y por una cantidad menor o secundaria  
de uno o más de los otros metales del grupo del platino,  
por ejemplo, paladio o rodio, o ambos. Por ejemplo, este  
20 componente del catalizador puede tener de aproximadamente  
55 a 98% en peso de platino y de aproximadamente 2 a 45% en  
peso de otro metal del grupo del platino, con relación a  
la totalidad de estos metales. A menos que se indique de  
otro modo, las cantidades de metales de base y preciosos,  
25 se indican aquí con relación al metal presente, independien-  
temente de su forma.

Los catalizadores preferidos que contienen metal  
del grupo del platino, producidos por esta invención, pue-  
den contener uno o más componentes metálicos del grupo del  
30 platino, y uno o más componentes metálicos de base. Tales

1 catalizadores pueden ser particularmente útiles en sistemas  
en los cuales se desee realizar simultáneamente, tanto la  
oxidación como la reducción, por ejemplo, para reducir óxi-  
dos de nitrógeno, al tiempo que se oxida el monóxido de  
5 carbono y los hidrocarburos que pueda haber presentes en el  
sistema de reacción. El componente metálico de base puede  
ser seleccionado entre los descritos anteriormente, y puede  
contener, particularmente, un metal del grupo del hierro,  
tal como níquel, por ejemplo, en forma de óxido. La canti-  
10 dad de metal del grupo del platino presente, puede ser co-  
mo se ha indicado arriba, al tiempo que el metal de base  
está presente, frecuentemente, en el catalizador, en una  
cantidad mayor que el metal del grupo del platino, por  
ejemplo de por lo menos aproximadamente un 0,5% en peso y  
15 hasta aproximadamente un 20% en peso o más, con relación al  
óxido. En tales catalizadores, la proporción en peso de me-  
tal de base, con relación al óxido, a metal del grupo del  
platino es, generalmente, de por lo menos aproximadamente  
2:1, preferiblemente de por lo menos aproximadamente 5:1 y,  
20 preferiblemente, los catalizadores contienen más de un me-  
tal del grupo del platino, particularmente, platino más uno  
o más del grupo del platino, por ejemplo, paladio o rodio,  
o ambos, en las cantidades indicadas arriba.

El orden de adición de los varios componentes me-  
25 tálicos catalíticamente promotores, al soporte de óxido re-  
fractario finamente dividido, puede variar. Por ejemplo,  
cuando se producen catalizadores que contienen un componen-  
te metálico de base y un componente metálico del grupo del  
platino, el componente metálico de base puede ser aplicado  
30 al soporte en primer lugar, seguido por la adición del com-

1 -ponente metálico del grupo del platino, o bien estas adiciones pueden efectuarse en un orden contrario o al mismo tiempo. Asimismo, cada uno de los componentes metálicos catalíticamente promotores, puede ser fijado sobre el soporte  
5 después de su respectiva adición o, en algunos casos, la fijación puede seguir al depósito de ambos tipos de componentes metálicos catalíticamente promotores sobre el soporte. En uno de los métodos, el componente metálico de base puede ser absorbido sobre el soporte de óxido refractario, en forma  
10 de solución salina acuosa, y este componente metálico puede ser fijado sobre el soporte mediante, por ejemplo, calcinación. Una solución acuosa del componente metálico del grupo del platino puede ser absorbida sobre la composición de óxido refractario-componente metálico de base, y  
15 el componente metálico del grupo del platino puede ser fijado seguidamente sobre el soporte. La composición resultante se tritura en forma de una suspensión acuosa, y se deposita sobre el portador de tamaño macroscópico para la producción de catalizadores mediante esta invención.

20 El soporte de óxido refractario, de gran superficie, con el cual se mezcla la solución del componente metálico catalíticamente promotor, contiene uno o más óxidos refractarios finamente divididos, como un componente esencial, por ejemplo, sílice u óxidos metálicos, tales como alúmina,  
25 óxido de cromo, óxido de zirconio, óxido de titanio y similares; incluyendo las formas de óxidos mixtos, tales como sílice-alúmina, aluminosilicatos, los cuales pueden ser amorfos o cristalinos, alúmina-óxido de zirconio, alúmina-  
30 -óxido de cromo, alúmina-óxido de cerio y similares. El óxido refractario puede ser secado o calcinado a una temperatura

1 ra elevada, para proporcionar un material de gran superfi-  
cie específica total, por ejemplo, que tenga una superfi-  
cie específica de por lo menos aproximadamente 25, preferi-  
blemente de por lo menos aproximadamente 75, metros cuadra-  
5 dos por gramo, como se determina por el método BET. El so-  
porte preferido consiste sustancialmente en alúmina, la  
cual incluye especialmente las alúminas estabilizadas, y  
el soporte tiene, ventajosamente, una cantidad principal  
de alúmina. Estas alúminas incluyen los miembros de la fa-  
10 milia de alúmina gamma o activadas, tales como las alúmi-  
nas gamma y eta, para distinguirlas de la alfa-alúmina de  
superficie específica pequeña y relativamente inactiva.  
La alúmina puede ser hidratada, por ejemplo, monohidrato  
de alúmina. Los materiales de alúmina pueden contener can-  
15 tidades secundarias, por ejemplo de aproximadamente 1 a 20%  
en peso, de otros componentes, tales como  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $BaO$   
y óxidos de tierras raras, por ejemplo, óxido de cerio, que  
pueden servir para mejorar la estabilidad de la alúmina a  
las temperaturas elevadas. Lo más deseable es que la canti-  
20 dad de alúmina de este componente de los catalizadores, sea  
de por lo menos aproximadamente un 75% de su peso total. Se  
dice frecuentemente que los materiales de soporte utiliza-  
dos en esta invención están en forma catalíticamente acti-  
va, pero dicha actividad es generalmente de un orden inferior  
25 en comparación con la del componente metálico promotor, ca-  
talíticamente activo.

El tamaño de partícula del soporte de óxido re-  
fractario, de gran superficie específica, finamente dividi-  
do, es generalmente inferior a aproximadamente malla 40,  
30 preferiblemente inferior a aproximadamente malla 200 cuando

1 -aquel se combina con la solución del componente metálico  
catalíticamente promotor. Los tamaños de la mayoría de las  
partículas de soporte de óxido refractario son generalmen-  
te superiores a unas 10 ó 15 micras. Como se ha indicado  
5 arriba, cuando se combina con la solución que contiene me-  
tal catalíticamente promotor, el soporte de gran superficie  
está suficientemente seco para absorber esencialmente la  
totalidad de la solución. Por lo tanto, el soporte puede  
secarse y, preferiblemente, se calcina hasta una forma ca-  
10 talíticamente activa, a unas temperaturas elevadas, de por  
lo menos por ejemplo aproximadamente 250°, antes de que el  
soporte se combine con el componente metálico catalíticamen-  
te promotor.

En la producción de catalizadores mediante esta  
15 invención, la composición catalíticamente activa del compo-  
nente metálico catalíticamente promotor, fijado o insolu-  
ble en agua, y del soporte de gran superficie, se combina  
con un portador de tamaño macroscópico, preferiblemente de  
una superficie total pequeña. Esto puede efectuarse, tritu-  
20 rando primeramente la composición catalíticamente activa o  
una pluralidad de tales composiciones, en forma de suspen-  
sión acuosa, la cual es preferiblemente ácida. Este trata-  
miento se continúa usualmente hasta que las partículas sólidas  
de la suspensión tienen tamaños de partícula, que son,  
25 en su mayor parte, inferiores a unas 10 ó 15 micras. La tri-  
turación puede efectuarse en un molino de bolas o en otro  
equipo adecuado, y el contenido de sólidos de la suspensión  
puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 20 a 50% en peso,  
preferiblemente de aproximadamente 35 a 45% en peso. El pH  
30 de la suspensión es preferiblemente inferior a aproxima-

1 mente 5, y la acidez puede ser suministrada mediante el uso  
de una cantidad secundaria de un ácido orgánico o inorgáni-  
co, soluble en agua, o de otros compuestos ácidos, solubles  
en agua, tales como sales. Así, el ácido empleado puede ser  
5 ácido clorhídrico o nítrico o, más preferiblemente, un áci-  
do graso inferior, tal como ácido acético, el cual puede  
estar sustituido, por ejemplo, con cloro, como en el caso  
del ácido tricloroacético. El uso de ácidos grasos puede  
servir para reducir a un mínimo cualquier pérdida de metal  
10 del grupo del platino desde el soporte.

Con el fin de depositar la composición de sopor-  
te-metal del grupo catalíticamente promotor, sobre el porta-  
dor de tamaño macroscópico, se combinan una o más suspen-  
siones trituradas, separadamente o junto con el portador,  
15 de cualquier manera deseada. Por lo tanto, el portador pue-  
de ser sumergido una o varias veces en la suspensión, con  
un secado intermedio si se desea, hasta que sobre el porta-  
dor haya la cantidad de suspensión apropiada. La suspensión  
empleada para depositar la composición de soporte de gran  
20 superficie - componente metálico catalíticamente promotor,  
sobre el portador, contendrá frecuentemente entre aproxima-  
damente 20 y 50% en peso de sólidos finamente divididos,  
preferiblemente entre aproximadamente 35 y 45% en peso.

La composición de soporte de gran superficie - con-  
25 ponente metálico catalíticamente promotor, se deposita sobre  
el portador en una cantidad deseada, por ejemplo, la compo-  
sición puede comprender entre aproximadamente 2 y 30% en  
peso del portador recubierto y, preferiblemente, es de apro-  
ximadamente 5 a 20% en peso. La composición depositada sobre  
30 el portador está generalmente en forma de un recubrimiento

1 sobre la mayoría de las superficies, sino sobre todas, del  
portador con el que ha entrado en contacto. La estructura  
combinada puede secarse y calcinarse, preferiblemente a  
una temperatura de por lo menos aproximadamente 250°C, pero  
5 no tan elevada que destruya indebidamente la gran superfi-  
cie del soporte de óxido refractario, a menos que ello se  
desee en una situación dada.

El portador de tamaño macroscópico del cataliza-  
dor es, generalmente, una cantidad principal de la estruc-  
10 tura de catalizador combinada, por ejemplo entre aproxima-  
damente 70 y 98% en peso, preferiblemente entre aproxima-  
damente 80 y 95% en peso. El portador tiene preferiblemente  
una superficie específica total pequeña, inferior a aproxi-  
madamente 5, preferiblemente inferior a 1, metros cuadrados  
15 por gramo, tal como se determina por el método BET. General-  
mente, estos portadores de superficie específica pequeña  
tienen una actividad catalítica sustancialmente menor que  
el componente de soporte de óxido refractario, de gran su-  
perficie específica, de los catalizadores, y el portador  
20 puede ser en esencia catalíticamente inerte con relación al  
sistema de reacción en el cual se emplea el catalizador. El  
portador es de un tamaño macroscópico, es decir, tiene por  
lo menos una dimensión que es por lo menos de 1 mm aproxi-  
madamente, preferiblemente de por lo menos aproximadamente  
25 2 mm, y el portador puede estar en forma de nódulo, pero se  
prefieren los portadores monolíticos. Los portadores monolí-  
ticos son del tipo que tiene una pluralidad de pasos a tra-  
vés de una sola pieza del portador. Los pasos están abier-  
tos a la circulación de los flúidos y, por lo tanto, no es-  
30 tán bloqueados ni herméticamente cerrados contra el flujo

1 -procedente de una entrada hasta una salida separada y, por  
lo tanto, los pasos no son simplemente poros superficiales.  
En realidad, los pasos son muy grandes en comparación con  
5 el tamaño de los poros superficiales, y los flúidos que pa-  
san a través de estos pasos, no están sometidos a una exce-  
siva caída de presión. Preferiblemente, los pasos son esen-  
cialmente rectos desde su entrada del flúido hasta su sali-  
da del flúido. Generalmente, la dimensión de la sección  
10 transversal principal de los pasos es de por lo menos apro-  
ximadamente 0,1 mm. Los portadores de catalizador monolíti-  
cos tienen una estructura unitaria, de esqueleto, de un ta-  
maño macroscópico, con una dimensión de sección transversal  
mínima de por lo menos aproximadamente 2 cm, por ejemplo,  
en forma alveolar.

15 Los pasos de flujo del portador monolítico son,  
usualmente, canales de pared delgada, que proporcionan una  
cantidad de superficie específica en la superficie, relati-  
vamente grande. Los canales pueden ser de una o más de una  
diversidad de configuraciones y tamaños en sección transver-  
20 sal. Por lo tanto, los canales pueden ser de la forma de  
sección transversal de, por ejemplo, un trapecoide, rectán-  
gulo, cuadrado, hexágono, sinusoides, óvalo, círculo u otra  
configuración, de tal modo que las secciones transversales  
del soporte pueden representar un dibujo que se repite y  
25 que puede describirse como una estructura de alveolo, ondu-  
lada o reticular. Las paredes de los canales celulares son,  
generalmente, del espesor necesario para proporcionar un  
cuerpo unitario y resistente, y el espesor estará compendi-  
do frecuentemente en el margen de aproximadamente 13 a 635  
30 micras. Las estructuras metálicas pueden tener, frecuente-

1 mente, un espesor comprendido entre aproximadamente 13 y  
127 micras, al tiempo que las estructuras cerámicas tienen  
generalmente, espesores comprendidos entre aproximadamente  
51 y 635 micras. En el caso de estos últimos espesores de  
5 pared, las estructuras pueden contener entre aproximadamen  
te 15 y 390 o más aberturas de entrada de gas para los ca  
nales de circulación, por centímetro cuadrado de sección  
transversal, y un número correspondiente de canales de cir  
culación de gas, preferiblemente entre aproximadamente 25  
10 y 80 entradas de gas y canales de circulación por centíme  
tro cuadrado. El área abierta de la sección transversal  
puede ser superior a un 60% aproximadamente del área total.  
El tamaño y dimensiones del portador de los catalizadores  
de esta invención puede variar, y la longitud de los cana  
15 les de circulación es, frecuentemente, de por lo menos  
aproximadamente 13 mm.

El portador puede ser de naturaleza cerámica y  
los portadores cerámicos preferidos incluyen cordierita,  
cordierita-alfa-alúmina, nitruro de silicio, mullita de  
20 circón, espodúmeno, alúmina-sílice-óxido de magnesio o si  
licato de zirconio. Ejemplos de otros materiales cerámicos  
refracterios utilizables como soporte o como portador, son  
silimanita, silicatos magnésicos, circón, petalita, alfa  
-alúmina y aluminosilicatos. Aunque el soporte puede ser  
25 una cerámica vítrea, está preferiblemente sin vitrificar y  
puede estar esencialmente en forma enteramente cristalina.  
Además, la estructura del portador puede tener una porosi  
dad accesible considerable, para distinguirlo de la porce  
lana sustancialmente no porosa utilizada para aplicaciones  
30 eléctricas, por ejemplo en bujías, que se caracteriza por

1 - tener una porosidad accesible relativamente escasa. Así,  
la estructura del portador puede tener un volumen de poro  
de agua de por lo menos aproximadamente un 10%, es decir,  
el soporte absorberá esta cantidad de agua cuando se le su-  
5 merge, en las condiciones del ambiente, y se separa el agua  
libre. Tales soportes se describen, por ejemplo, en la pa-  
tente de Estados Unidos Nº 3.565.830, que se incorpora aquí  
como anterioridad.

10 El portador de los catalizadores producidos por  
esta invención, puede ser de naturaleza metálica y puede es-  
tar compuesto por uno o más metales o aleaciones metálicas.  
Los portadores metálicos pueden ser de diversas configura-  
ciones, tales como nódulos o gránulos, o pueden ser de for-  
ma monolítica. Los soportes metálicos preferidos incluyen  
15 las aleaciones de metal base, resistentes al calor, espe-  
cialmente aquellas en las que el hierro es un componente  
sustancial o principal. Tales aleaciones pueden contener  
uno o más de los elementos níquel, cromo y aluminio, y el  
total de estos metales puede comprender, ventajosamente,  
20 por lo menos aproximadamente un 15% en peso de la aleación,  
por ejemplo, entre aproximadamente un 10 y un 25% en peso  
de cromo, entre aproximadamente un 3 y un 8% en peso de alu-  
minio, y hasta aproximadamente un 20% en peso de níquel,  
por ejemplo, de por lo menos aproximadamente un 1% en peso  
25 de níquel, si hay presente alguna cantidad traza o más de  
una. Las aleaciones preferidas pueden contener cantidades  
pequeñas o cantidades traza de uno o más de otros metales,  
tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y similares.  
Las superficies de los portadores metálicos pueden ser oxi-  
30 dadas a temperaturas muy elevadas, por ejemplo de aproxima-

1 damente 1.000°C, para mejorar la resistencia a la corrosión  
de la aleación, formando una capa de óxido sobre la super-  
ficie del portador, que es de un espesor mayor y de un área  
5 superficial mayor que la que resulta de la oxidación a la  
temperatura ambiente. La creación de la superficie oxidada  
o extendida sobre el soporte de la aleación, mediante una  
oxidación a alta temperatura, puede acrecentar la adheren-  
cia del soporte de óxido refractario y de los componentes  
metálicos catalíticamente promotores, al portador.

10 Las composiciones catalíticas producidas por la  
presente invención, pueden emplearse para promover reaccio-  
nes químicas, tales como reducciones, metanaciones y, espe-  
cialmente, la oxidación de materiales carbonosos, por ejem-  
plo, monóxido de carbono, hidrocarburos, compuestos orgáni-  
15 cos que contienen oxígeno, y similares, a productos que  
tienen un porcentaje en peso más alto de oxígeno por molé-  
cula, tales como productos de oxidación intermedios, dióxi-  
do de carbono y agua, siendo estos dos materiales últimos,  
materiales relativamente inocuos desde un punto de vista  
20 de la contaminación del aire. Las composiciones catalíticas  
pueden utilizarse, ventajosamente, para la separación de los  
componentes combustibles carbonosos, que no se han quemado  
o que se han quemado parcialmente, desde los efluentes de  
escape gaseosos, tales como monóxido de carbono, hidrocar-  
25 buros y productos de oxidación intermedios compuestos prin-  
cipalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno u óxidos de ni-  
trógeno. Aunque pueden producirse algunas reacciones de oxi-  
dación o reducción a temperaturas relativamente bajas, aque-  
llas se efectúan frecuentemente a temperaturas elevadas de,  
30 por ejemplo, por lo menos aproximadamente 150°C, preferible-

1 mente de aproximadamente 200 a 900°C y, generalmente, con  
el material de alimentación en fase de vapor. Los materia-  
les que se someten a oxidación contienen generalmente carbo-  
no y, por lo tanto, pueden ser denominados carbonosos, tan-  
5 to si son de naturaleza orgánica como inorgánica. Los cata-  
lizadores son, por lo tanto, útiles para promover la oxida-  
ción de hidrocarburos, componentes orgánicos que contienen  
oxígeno, y monóxido de carbono, así como para promover la  
reducción de los óxidos de nitrógeno. Estos tipos de mate-  
10 riales pueden estar presentes en los gases de escape proce-  
dentes de la combustión de combustibles carbonosos, y los  
catalizadores son útiles para promover la oxidación o reduc-  
ción de materiales en tales efluentes. El escape procedente  
de los motores de combustión interna, que funcionan con  
15 combustibles hidrocarbonados, así como otros gases de esca-  
pe, pueden ser oxidados por contacto con el catalizador y  
con el oxígeno molecular que puede haber presente en la co-  
rriente gaseosa, como parte del efluente, o que puede ser  
añadido en forma de aire o en otra forma deseada, que tenga  
20 una concentración de oxígeno mayor o menor. Los productos  
procedentes de la oxidación contienen una mayor proporción  
en peso de oxígeno a carbono, que en el material de alimen-  
tación sometido a oxidación. Muchos de tales sistemas de  
reacción son conocidos en la técnica.

25 Los catalizadores producidos por esta invención  
pueden ser utilizados para promover reacciones de oxidación  
en las que hay una reducción simultánea de un componente  
de alimentación, como en el caso, por ejemplo, de oxidar  
constituyentes de monóxido de carbono y de hidrocarburos,  
30 de los gases de escape, al tiempo que se reducen los óxidos

1 de nitrógeno presentes. Este tipo de operación puede ser  
facilitada, mediante la regulación del contenido de oxígeno  
de la mezcla que experimenta el tratamiento, a la cantidad  
aproximadamente estequiométrica necesaria para la oxida-  
5 ción completa.

La presente invención se ilustrará adicionalmente  
mediante los siguientes ejemplos. Todas las partes y  
porcentajes son en peso, a menos que se indique de otro mo-  
do.

10.

EJEMPLO 1

15

20

25

30

Quinientos cincuenta gramos (550) de una composición  
en polvo, de 98% de alúmina y 2% de óxido de cerio en  
peso, que tiene una superficie específica, después de la  
calcinación, de  $117 \text{ m}^2/\text{g}$ , se impregna con 415 ml de solu-  
ción de amina acuosa, que contiene 8,164 g de platino como  
 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ . Esto va seguido por la impregnación de los sólidos  
con una solución acuosa de ácido acético glacial (33 ml  
de ácido acético glacial diluidos con 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ), de tal  
modo que la combinación de ambas soluciones sea insuficien-  
te para saturar por completo el polvo. La adición del ácido  
acético glacial fija al componente de platino sobre el so-  
porte de alúmina. El polvo resultante se somete seguidamente  
a molienda en molino de bolas, en forma de una suspensión  
con 85 ml adicionales de  $\text{H}_2\text{O}$ , con el fin de reducir el ta-  
maño de partícula de tal modo que el 90% de las partículas  
sean inferiores a 9 micras.

Seguidamente, se sumerge en la suspensión molida  
en molino de bolas y diluida, una estructura alveolar de  
cordierita, que tiene aproximadamente 37 pasos por  $\text{cm}^2$  de

1 sección transversal y una superficie específica total inferior a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , para recubrir los pasos de la estructura alveolar, con la suspensión preimpregnada hasta una concentración de  $91,25 \text{ g/l}$ . El exceso de suspensión se separa de  
5 la composición por soplado con aire comprimido, y la composición se seca a  $120^\circ\text{C}$  para separar el agua libre y se calcina a  $500^\circ\text{C}$  para proporcionar un catalizador que tiene la composición de  $0,875 \text{ g}$  de platino/litro.

#### EJEMPLO 2

10

Se preparó el siguiente catalizador, demostrándose que si se utiliza un exceso de solución de platino, el catalizador resultante tiene una estabilidad a alta temperatura peor que el catalizador del Ejemplo 1. El catalizador  
15 se prepara moliendo en molino de bolas 2.000 gramos de una composición en polvo de 98% de alúmina y 2% de óxido de cerio en peso, que tiene una superficie específica después de la calcinación, de  $114 \text{ m}^2/\text{g}$ , con 50 ml de ácido acético glacial y 2.140 ml de agua desionizada, hasta formar una  
20 suspensión.

Una solución acuosa que contiene 29,55 g de platino en forma de  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  se añade a la suspensión anterior, mezclando bien. A la suspensión se añaden 23 ml adicionales de ácido acético glacial. En la suspensión que contiene platino se sumerge una estructura alveolar de cordierita similar a la utilizada en el Ejemplo 1, para recubrirla hasta una concentración de  $105 \text{ g/litro}$ . El exceso de suspensión se  
25 expulsa de la composición mediante soplado por aire comprimido, y la composición se seca a  $120^\circ\text{C}$  para separar el agua libre, y se calcina a  $500^\circ\text{C}$  para dar un catalizador que tie-  
30

24048

1 ne una composición de 0,875 g de platino/litro.

5 Cuando se compara la actividad del catalizador del Ejemplo 2 con la del catalizador del Ejemplo 1, después de que cada uno de los catalizadores se hubo envejecido durante 24 horas a 980°C en vapor de agua al 10%, las temperaturas necesarias para conseguir una conversión del 90% por oxidación de CO y de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, fueron inferiores para el catalizador del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla I.

10.

TABLA I

Catalizador	Platino/ g/l	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> , g/l	Temperatura para eliminar el 90% de CO	Temperatura para eliminar el 90% de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
15 Ejemplo 1	0,875	91,25	420°C	425°C
Ejemplo 2	0,875	105	430°C	445°C

20 Condiciones de ensayo: VHSV: 60.000 h<sup>-1</sup>  
Composición del gas de alimentación: 3% O<sub>2</sub> 300 ppm de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>  
1% CO 500 ppm de NO  
10% H<sub>2</sub>O 10% de CO<sub>2</sub>  
Resto N<sub>2</sub>

EJEMPLO 3

25 A 1.000 g de un soporte en polvo, de 90% de alúmina y 10% de óxido de cerio en peso, que tiene una superficie específica después de la calcinación, de 112 m<sup>2</sup>/g, se añade una solución acuosa de 32,067 g de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y 10,689 g de PdCl<sub>2</sub>, de tal modo que haya líquido insuficiente para saturar la superficie. Seguidamente, se coloca el polvo en

30

1 una cámara de vacío y se hace el vacío. Se hace pasar  $H_2S$   
por la muestra, para fijar sobre el soporte los metales del  
grupo del platino. El polvo sulfurado se coloca en un moli-  
no de bolas y se diluye con 30 ml de ácido acético glacial  
5 y 337 ml de agua desionizada, para formar una suspensión.  
Al cabo de 16 horas de molienda en el molino de bolas, se  
sumerge en la suspensión diluida, una estructura alveolar  
de cordierita, que tiene unos 40 pasos por  $cm^2$  de sección  
transversal y una superficie específica total inferior a  
10  $1 m^2/g$ , con el fin de recubrirla con la suspensión preimpreg-  
nada, hasta una concentración de 90 g/l. El exceso de sus-  
pensión se expulsa de la composición mediante aire compri-  
mido, y la composición se seca a  $120^{\circ}C$  para separar el  
agua libre, y se calcina a  $500^{\circ}C$  para dar un catalizador  
15 que tiene la composición de 1,087 g de platino/litro y  
0,518 g de paladio/litro.

#### EJEMPLO 4

La mejora de estabilidad a alta temperatura y de  
20 duración del catalizador del Ejemplo 3, se demostró por  
comparación con un catalizador preparado mediante la apli-  
cación de un recubrimiento de alúmina/óxido de cerio (capa  
delgada) a la estructura alveolar, antes de la aplicación  
de los metales preciosos. Este catalizador se prepara por  
25 molienda en molino de bolas de 1.000 g de una composición  
en polvo de 90% de alúmina y 10% de óxido de cerio en peso,  
que tiene una superficie específica de  $110 m^2/g$  en 75 ml de  
 $HNO_3$  y 965 ml de  $H_2O$ . Al cabo de 16,5 horas de molienda se  
diluye la suspensión resultante y se sumerge en la suspen-  
30 sión una estructura alveolar de cordierita, similar a la del

1 Ejemplo 3, para dar a la estructura alveolar una carga de  
capa delgada de 88,75 g/litro.

5 La estructura alveolar recubierta de una capa  
delgada, se sumerge seguidamente durante 10 minutos en una  
solución acuosa de  $H_2PtCl_6$  y  $Na_2PdCl_6$ , que contiene 0,337 %  
de platino y 0,142% de paladio. La estructura alveolar re-  
cubierta se escurre y el exceso de solución se expulsa por  
soplado con aire comprimido. La composición se coloca en  
una cámara de vacío y se hace el vacío. La estructura alveo-  
lar recubierta se carga con  $H_2S$  y se mantiene durante 15 mi-  
nutos. La composición se libera de cloruro libre por lavado  
en una corriente de agua desionizada, se seca a 120°C para  
separar el agua libre, y se calcina a 500°C para dar un ca-  
talizador que tiene la composición de 0,93 g de platino/li-  
tro y 0,5 g de paladio/litro.

Después de haberlo envejecido durante 24 horas a  
980°C en vapor de agua al 10%, se compara el catalizador del  
Ejemplo 4 con el catalizador del Ejemplo 3, en cuanto a su  
actividad de oxidación de  $CO_2$  y de  $C_2H_4$ . Los resultados de  
la Tabla II muestran que el catalizador del Ejemplo 3 es  
más activo para la oxidación del etileno.

TABLA II

Catalizador	platino, g/l	paladio, g/l	Capa del gada, g/l	Temperatu- ra para eliminar 90% de CO	Temperatu- ra para eliminar 90% de $C_2H_4$
Ejemplo 3	1,087	0,518	90	265	295
Ejemplo 4	0,93	0,5	87,75	260	340

1	Condiciones de ensayo: VHSV: 80.000 h. <sup>-1</sup>
	Composición del gas de
	alimentación: 3% O <sub>2</sub> 300 ppm de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
	1% CO 500 ppm de NO
5	10% H <sub>2</sub> O 10% de CO <sub>2</sub>
	Resto N <sub>2</sub>

Después de envejecer los catalizadores anteriores por contacto con gases de escape procedentes de un motor que quema gasolina, de un automóvil durante un trayecto de 16.705 km, se valoraron los catalizadores bajo las mismas condiciones en cuanto a actividad de oxidación del CO y del C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Los resultados de la Tabla III muestran que otra vez es el catalizador del Ejemplo 3 más activo para la oxidación del etileno.

15

TABLA III

Catalizador	platino, g/l	paladio, g/l	capa del gada, g/l	Tempera- tura pa- ra elimi- nar 90% de CO	Tempera- tura pa- ra elimi- nar 90% de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
20 Ejemplo 3	1,087	0,518	90	235	870
Ejemplo 4	0,93	0,5	87,75	235	525

EJEMPLO 5

Trescientos gramos de un soporte en polvo de 90% de alúmina y 10% de óxido de cerio en peso, que tiene una superficie específica, después de la calcinación, de 110 m<sup>2</sup>/g, se impregna con 240 ml de una solución acuosa que contiene 169,7 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 4,5 g de CrO<sub>3</sub>, de tal modo que la solución es insuficiente para humedecer completamente el polvo. El polvo se seca durante la noche en estufa a

30

24048

1 -125°C, y se calcina durante 2 horas a 500°C, lo cual fijó los componentes metálicos sobre el soporte.

Otros 300 g del soporte en polvo de 90% de alúmina y 10% de óxido de cerio en peso, se impregnan con 240  
5 ml de una solución acuosa que contiene 15,070 g de  $H_2PtCl_6$  y 2,009 g de  $PdCl_2$ , de tal modo que la solución es insuficiente para humedecer completamente el polvo. Al polvo se añade una solución que contiene 4 ml de  $N_2H_4 \cdot H_2O$  y 6 ml de agua desionizada, permaneciendo dicho polvo incompletamente saturado con agua, y los metales del grupo del platino se fijaron de este modo sobre el soporte. El polvo humedecido, que contiene platino y paladio, se introduce en un  
10 molino de bolas con 100 g del soporte en polvo precedentemente descrito, que contiene  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CeO_2$  y  $Al_2O_3$ ,  
15 30 ml de ácido acético glacial y 150 ml de agua desionizada.

Después de moler la mezcla en molino de bolas durante 17 horas, la suspensión diluida resultante se utiliza para recubrir una estructura alveolar de cordierita, que tiene aproximadamente 40 pasos por  $cm^2$  de sección transversal, y una superficie específica total inferior a  $1 m^2/g$ ,  
20 de tal manera que se obtenga una concentración de 105,6 g/l. El exceso de suspensión se expulsa de la composición por soplado con aire comprimido, y la composición se seca a 125°C para separar el agua libre, y se calcina a 500°C para  
25 dar un catalizador de oxidación que tiene una composición de 1,56 g de platino/litro y 0,32 g de paladio/litro.

#### EJEMPLO 6

Una cantidad de 1.000 g de una composición en polvo de 90% de  $Al_2O_3$  y 10% de óxido de cerio similar a la del  
30

1 Ejemplo 5, se impregna con 770 ml de una solución acuosa  
de 21,146 g de  $H_2PtCl_6$  y 2,819 g de  $PdCl_2$ . A esta composi-  
ción se añaden 6 ml de  $N_2H_4 \cdot H_2O$  diluidos hasta 30 ml en  
5 agua desionizada. El polvo semihúmedo resultante se coloca  
en un molino de bolas con 20 ml de ácido acético glacial y  
200 ml de  $H_2O$ . El polvo que contiene una cantidad de solu-  
ción insuficiente para humedecer el polvo por completo, se  
coloca en un molino de bolas con 20 ml de ácido acético  
glacial y 255 ml de  $H_2O$ . Al cabo de 19 horas de molienda en  
10 molino de bolas, la suspensión diluida se utiliza para re-  
cubrir una estructura alveolar de acero inoxidable, que tie-  
ne aproximadamente 35 pasos por  $cm^2$  de sección transversal,  
hasta una concentración de 67,5 g/litro. El exceso de sus-  
pensión se expulsa de la composición por soplado con aire  
15 comprimido, y la composición se seca a  $120^\circ C$  para separar  
el agua libre y se calcina a  $500^\circ C$  para dar un catalizador  
de oxidación que tiene la composición de 0,56 g de platino/  
litro y 0,11 g de paladio/litro.

#### EJEMPLO 7

20 Dos mil gramos (2.000) de composición en polvo  
de 90% de alúmina y 10% de óxido de cerio, similar a la del  
Ejemplo 5, se impregna con una solución amoniacal que con-  
tiene 565,5 g de  $Ni(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$ , de tal modo que la solu-  
25 ción no humedezca completamente al polvo. El polvo se seca  
durante la noche en una estufa a  $120^\circ C$ , y se calcina duran-  
te 2 horas a  $650^\circ C$ . Una muestra de 180 g de este polvo se  
coloca en un molino de bolas con 25 ml de ácido acético gla-  
cial y 250 ml de  $H_2O$ . Después de moler en molino de bolas  
30 durante 17 horas, se sumerge en la suspensión diluida una

1 estructura alveolar de cordierita, que tiene aproximadamen  
te 45 pasos por  $\text{cm}^2$  y una superficie específica total in-  
ferior a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , de manera que se obtenga una concentración  
de recubrimiento de 29,37 g/litro. El exceso de suspensión  
5 se expulsa por soplado y la composición se seca y se calci-  
na a  $500^\circ\text{C}$ .

Otros 450 g del polvo de composición de 90% de  
alúmina y 10% de óxido de cerio se impregnan con una solu-  
ción acuosa de amina, que contiene 14,100 g de  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ .  
10 Esto va seguido por la impregnación del polvo con una solu-  
ción acuosa que contiene 0,437 g de rodio en forma de  
 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  y 20 ml de ácido acético glacial, y la combinación  
de soluciones es tal que el volumen total es suficiente pa-  
ra saturar por completo al polvo. El polvo resultante se  
15 somete seguidamente a molienda en molino de bolas, con 20  
ml adicionales de ácido acético glacial y 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ .

La estructura alveolar de cordierita, que contie-  
ne 29,37 g/litro del primer recubrimiento de óxido de níquel,  
se sumerge en la suspensión diluída que contiene rodio,  
20 platino, alúmina y óxido de cerio, de tal manera que se ob-  
tenga un recubrimiento adicional de 88,75 g/litro o una con-  
centración de recubrimiento total de 118 g/litro. El exceso  
de suspensión se expulsa de la composición por soplado, y  
la composición se seca a  $120^\circ\text{C}$  para separar el agua libre,  
25 y se calcina a  $500^\circ\text{C}$  para dar un catalizador polifuncional,  
que tiene la composición de 1,63 g de platino/litro y  
0,0875 g de rodio/litro.

#### EJEMPLO 8

30 1000 g de un soporte en polvo de 90% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y

- 1 -10% de  $\text{CaO}_2$ , similar al del Ejemplo 5, se impregna con 770 ml de una solución acuosa que contiene 45,01 g de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . A esta composición se añaden 10 ml de  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  diluidos hasta 30 ml. Otros 1.000 g del soporte en polvo de 90% de
- 5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 10% de  $\text{CO}_2$  se impregnan con 770 ml de una solución acuosa que contiene 15,00 g de  $\text{PdCl}_2$ . A esta composición se añaden 4,5 ml de  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  diluidos hasta 30 ml. En la impregnación de cada uno de los soportes, la cantidad total de solución es tal que el polvo está semihúmedo. Los polvos
10. impregnados se mezclan para dar una mezcla homogénea. La mitad de la mezcla se coloca en un molino de bolas con 30 ml de ácido acético glacial y 256 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Al cabo de 17 horas de molienda, se diluye la solución. Arrollamientos de alambre de Nichrome (de 0,38 mm

15 de diámetro) se sumergen en esta suspensión diluida para recubrir los arrollamientos. Dos arrollamientos se recubrieron de tal modo que se consiguieron recubrimientos de 4,86 % y 8,32 %, con relación al peso de los arrollamientos. Los recubrimientos resultantes, después del secado y de la

20 calcinación, son continuos y sin grietas. Los arrollamientos recubiertos catalíticamente se utilizan para la ignición de gases combustibles, después de haber hecho pasar a través de ellos una corriente para elevar la temperatura suficientemente para dicha ignición.

25

#### EJEMPLO 9

Mil novecientos noventa y cinco gramos (1995) de una composición en polvo de soporte de gran superficie, calcinado, de 95% de alúmina y 5% de óxido de cerio, se impregna con una solución amoniacal que contiene 766 gramos de

30

24048

1  $\text{Ni}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de tal manera que la solución no humedece  
completamente al polvo. El polvo se seca en estufa a  $200^\circ\text{C}$ ,  
y se calcina durante 2 horas a  $650^\circ\text{C}$ . El material calcina-  
do se impregna con una solución de amina acuosa, que con-  
5 tiene 23,085 g de platino añadido como  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ . Esto va  
seguido por la impregnación del polvo con una solución acuo-  
sa que contiene 3,295 g de rodio en forma de  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  y  
240 ml de ácido acético glacial, y la combinación de solu-  
10 ciones es tal que el volumen total es insuficiente para sa-  
turar por completo al polvo. El polvo resultante se somete  
seguidamente a molienda de molino de bolas, con una canti-  
dad adicional de 900 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Al cabo de una molienda de  
19 horas, una estructura alveolar de cordierita, que tiene  
aproximadamente 45 pasos por  $\text{cm}^2$  y una superficie específi-  
15 ca total inferior a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , se sumerge en la suspensión di-  
luída, de tal modo que se obtiene una concentración de re-  
cubrimiento de 125 g/litro. El exceso de suspensión se ex-  
pulsas por soplado y la composición se seca y se calcina a  
500°C para dar un catalizador polifuncional que tiene la  
20 composición de 1,26 g de platino/litro, 0,18 g de rodio/li-  
tro y 18,75 g de óxido de níquel por litro.

El catalizador del Ejemplo 9 se somete a ensayo  
para determinar la actividad de oxidación y de reducción,  
utilizando un gas de escape sintético de motor de automóvil,  
25 que contiene, en volumen, 1,65% de monóxido de carbono,  
13,5% de dióxido de carbono, 13,5% de agua, 0,9% de oxígeno,  
0,55% de hidrógeno, 300 partes por millón de hidrocarburos,  
2.000 partes por millón de  $\text{NO}$  y el resto nitrógeno. El gas  
de escape sintético se hace pasar en contacto con el catali-  
30 zador, en una proporción en peso de aire a combustible de

1 -14,5, una velocidad espacial horaria en volumen de 100.000  
y 500°C. Las conversiones son del 94% para el monóxido de  
carbono, del 99% para el NO y del 100% de conversión para  
el hidrocarburo.

5 Los métodos descritos precedentemente, para la  
producción de catalizadores de acuerdo con esta invención,  
se refieren a la manera de proporcionar uno o más componen  
tes metálicos catalíticamente promotores y soportes de óxi  
do refractarios, en un catalizador que tiene un portador de  
10 tamaño macroscópico. Otros componentes, tales como componen  
tes metálicos catalíticamente promotores, soportes de óxido  
refractario, estabilizadores y similares, pueden añadirse  
a los catalizadores por otros métodos en combinación con  
15 los métodos de la presente invención, y la conveniencia de  
hacer tal cosa puede depender de diversas consideraciones,  
por ejemplo, del coste de fabricación, o de la naturaleza,  
características de rendimiento u otras propiedades del ca  
talizador deseado para ser utilizado en una situación dada.

20

25

30

24048

1

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:

5

10

15

20

1ª.- Un método de producir una composición catalítica, que consiste esencialmente en las etapas de: (a) mezclar una solución de un componente metálico, catalíticamente promotor, soluble en agua, y óxido refractario, de elevada superficie específica y finamente dividido, que está lo suficientemente seco para absorber esencialmente la totalidad de dicha solución, (b) convertir dicho componente metálico catalíticamente promotor, de la composición resultante, en la forma insoluble en agua, al tiempo que dicha composición permanece esencialmente desprovista de líquido libre, y (c) triturar dicho material de óxido refractario-metal catalíticamente promotor, insoluble en agua, en forma de suspensión, depositar la suspensión sobre un portador de tamaño macroscópico, sólido, y secar la composición resultante.

25

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el cual dicha suspensión es ácida.

3ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el cual dicho componente metálico catalíticamente promotor está compuesto por metal del grupo del platino.

30

4ª.- El método de la reivindicación 3ª, en el cual dicho óxido refractario comprende una alúmina activada que tiene una superficie de por lo menos aproximadamente 75 metros cuadrados por gramo.

1                    5a.- El método de la reivindicación 4a, en el cual dicha trituración proporciona una suspensión, en la cual la mayor parte de los sólidos tiene tamaños de partícula inferiores a unas 10 micras.

5                    6a.- El método de la reivindicación 5a, en el cual dicho componente metálico del grupo del platino está compuesto por platino.

                    7a.- El método de la reivindicación 6a, en el cual dicha suspensión contiene ácido acético.

10                   8a.- El método de la reivindicación 1a, en el cual dicho portador comprende una estructura monolítica, cerámica o metálica, que tiene una pluralidad de canales de circulación a través de ella.

                    9a.- El método de la reivindicación 8a, en el cual el componente metálico catalíticamente promotor está compuesto por metal del grupo del platino y óxido metálico de base.

                    10a.- El método de la reivindicación 9a, en el cual el metal del grupo del platino está compuesto por platino.

                    11a.- El método de la reivindicación 10a, en el cual el óxido metálico de base está compuesto por óxido de níquel.

                    12a.- El método de la reivindicación 1a, en el que dicha solución es una solución acuosa, dicho componente metálico, catalíticamente promotor, es un componente metálico del grupo del platino, dicho óxido refractario de elevada superficie específica y finamente dividido es alúmina calcinada, dicha suspensión es una suspensión ácida acuosa, en la cual la mayor parte de dichos sólidos

1 tienen un tamaño de partícula de menos de aproximadamente diez micras, y dicho portador de tamaño macroscópico sólido tiene una superficie específica total de menos de aproximadamente un metro cuadrado por gramo.

5 13ª.- El método de la reivindicación 12ª, en el cual dicho portador es una estructura monolítica, cerámica o metálica, que tiene una pluralidad de canales de circulación a través de ella.

10 14ª.- El método de la reivindicación 13ª, en el cual dicho componente metálico del grupo del platino está compuesto por platino.

15 15ª.- El método de la reivindicación 14ª, en el cual dicha suspensión contiene un componente de óxido metálico de base.

16ª.- El método de la reivindicación 15ª, en el cual dicho componente de óxido metálico de base está compuesto por óxido de níquel.

20 17ª.- El método de la reivindicación 13ª, en el cual dicho componente metálico del grupo del platino, soluble en agua, comprende un compuesto de rodio ácido y un compuesto de platino básico.

18ª.- El método de la reivindicación 13ª, en el cual dicha suspensión contiene ácido acético durante dicha trituración.

25 19ª.- El método de la reivindicación 1ª, que incluye además la etapa de (d) repetir el método de las etapas (a) y (b) de la reivindicación 1ª con un metal catalíticamente promotor diferente y una parte separada de óxido refractario, de elevada superficie específica y finamente dividido, de la utilizada en las etapas (a) y (b);

30

1 y (e) triturar los productos de las etapas (b) y (d) bien  
sea separada o conjuntamente, en una suspensión acuosa,  
depositar los productos triturados sobre un portador de  
5 tamaño macroporoso, sólido, y secar la composición resul-  
tante.

20a.- El método de la reivindicación 19a, en el  
cual dicha suspensión es ácida y el portador de tamaño  
macroscópico tiene una superficie específica total infe-  
rior a unos 5 metros cuadrados por gramo.

10 21a.- El método de la reivindicación 20a, en el  
cual dicho óxido refractario está compuesto por alúmina.

22a.- El método de la reivindicación 21a, en el  
cual uno de dichos componentes metálicos catalíticamente  
promotores, está compuesto por componente metálico de ba-  
15 se, y otro está compuesto por componente metálico del gru-  
po del platino.

23a.- El método de la reivindicación 22a, en el  
cual dicho componente metálico de base está compuesto por  
óxido de níquel.

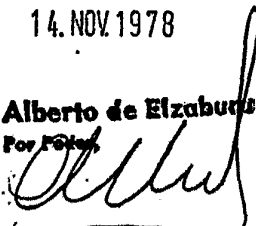
20 24a.- Un método de producir una composición ca-  
talítica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede y con los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas es-  
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14. NOV. 1978

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Fdo.  


30

031108  
(MLF)