

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	21-9-1978	

PATENTE DE INVENCION

26 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
836.649	23-9-1977	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 FABRICACION DE UNA COMPOSICION CATALITICA"

71 SOLICITANTE (S)
ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION
(Case 77-59)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
70 Wood Avenue South, Metro Park Plaza, Iselin, Nueva Jersey 08830 EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
Carl D. Keith, William R. Larsen y Thomas Shimrock

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ
(P.-69.882)

jga

1 La presente invención se refiere a estructuras
catalíticas que contienen componentes catalíticamente ac-
tivadores de metales del grupo del platino y de metales
base, y un componente de soporte de alúmina, depositados
5 sobre un soporte de tamaño macroscópico constituido por
partículas, de área superficial alta. Los catalizadores
exhiben una actividad y vida útil satisfactorias cuando
se utilizan para activar, por ejemplo, la conversión de
10 hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno
incluso cuando estén contenidos en pequeñas concentracio-
nes en corrientes gaseosas. Los catalizadores se formulan
preferiblemente de tal manera que los mismos sean capaces
de activar estas reacciones de conversión simultáneamente,
al menos en condiciones de reacción controladas. Los pro-
15 ductos de las reacciones son fundamentalmente dióxido de
carbono, agua y nitrógeno, los cuales son relativamente
inocuos cuando se descargan a la atmósfera. Las estructuras
catalíticas contienen uno o más metales del grupo del pla-
tino y preferiblemente contienen al menos platino. Cuando
20 los catalizadores se destinan a activar la conversión si-
multánea descrita en esta memoria, de hidrocarburos, monó-
xido de carbono y óxidos de nitrógeno del modo más efecti-
vo, aquéllos pueden contener platino o paladio, especial-
mente platino, preferiblemente junto con uno o más de ro-
25 dio, rutenio e iridio, especialmente rodio, como componen-
te metálico del grupo del platino. Los catalizadores de la
invención contienen también uno o más metales base selec-
cionados del grupo constituido por metales que tienen un
número atómico de 25 a 28 y renio, p.ej. níquel, y un com-
30 ponente de soporte de alúmina. Estos componentes están de-

1 positados sobre un soporte constituido por partículas de
área superficial alta, que preferiblemente es una alúmina
activada. Los materiales catalíticos se concentran en la
capa superficial exterior de los catalizadores y, por esta
5 razón, son fácilmente accesibles para los materiales que
han de reaccionar en contacto con ellos. Asimismo, el ma-
terial catalítico es fuertemente adherente al soporte con-
stituido por partículas de área superficial elevada. Los
catalizadores exhiben una resistencia satisfactoria al des-
10 gaste por frotamiento, lo cual es una característica impor-
tante debido a que los componentes metálicos catalíticamen-
te activadores de los catalizadores están concentrados en
las porciones exteriores de las partículas del catalizador,
en las que podría producirse dicho desgaste por frotamien-
15 to.

El tratamiento catalítico de diversas corrientes
gaseosas que contienen cantidades relativamente pequeñas
de materiales que se consideran como contaminantes de la
atmósfera tales como hidrocarburos, monóxido de carbono y
20 óxidos de nitrógeno se ha practicado en escala industrial
desde hace varios años. Se desea convertir estos contami-
nantes en los materiales menos perjudiciales dióxido de
carbono, agua y nitrógeno. Generalmente, las corrientes
gaseosas que se tratan son efluentes o corrientes de gases
25 residuales que se descargan a la atmósfera en grandes can-
tidades, y un ejemplo notable de tales tratamientos es el
contacto a temperatura alta de los gases de escape de los
motores de combustión interna con un catalizador que con-
tiene un componente metálico del grupo del platino. Ini-
30 cialmente, se dirigió la atención principal sobre una base

1 industrial a la oxidación de los componentes de hidrocarburos y monóxido de carbono de las corrientes gaseosas, y generalmente el sistema de tratamiento contenía un exceso de oxígeno basado en la combustión completa de estos
5 componentes en dióxido de carbono y agua. Como los catalizadores empleados tenían también capacidad para activar reacciones de reducción, puede haberse producido durante el tratamiento una cierta reducción de los óxidos de nitrógeno en nitrógeno y/o amoníaco, aunque la presencia del
10 último material en los productos es indeseable.

Se han propuesto varios sistemas de tratamiento de gases de escape que contienen una pluralidad de catalizadores, y las operaciones implican a menudo el uso de un catalizador en condiciones de reducción para maximizar la
15 conversión de los óxidos de nitrógeno en nitrógeno, y se emplea un catalizador separado en condiciones oxidantes para maximizar la conversión de monóxido de carbono e hidrocarburos en dióxido de carbono y agua. Tales sistemas son caros y, por esta razón, indeseables, particularmente
20 en aquellos casos en que la cantidad de espacio disponible para el alojamiento del equipo catalítico es limitada, como sucede usualmente en el caso de los vehículos automóviles. Sin embargo, a medida que pasa el tiempo, los niveles de contaminantes que pueden enviarse aceptablemente
25 a la atmósfera están siendo rebajados en tal proporción que tanto la oxidación del monóxido de carbono y los hidrocarburos como la reducción de los óxidos de nitrógeno tienen que realizarse en un grado mayor si han de cumplirse las regulaciones de los gobiernos. Por esta razón, es
30 sumamente importante el desarrollo de sistemas catalíticos

1 para el tratamiento de tales gases del modo más efectivo y
en condiciones económicamente atractivas.

5 Las relaciones físicas y químicas que existen en
los catalizadores pueden definirse en un grado considera-
ble, no obstante lo cual las características de comporta-
miento de los catalizadores dependen frecuentemente de la
manera en que se prepara un catalizador, aun cuando no
puede establecerse fácilmente una distinción física o quí-
mica importante o controladora del catalizador resultante.
10 Este es especialmente el caso cuando los catalizadores con-
tienen una pluralidad de componentes metálicos catalítica-
mente activadores mezclados con uno o más componentes so-
porte que están aparentemente asociados de formas que per-
manecen indefinidas en un grado considerable. Tales catali-
zadores pueden utilizarse para activar varias reacciones
15 simultáneamente, y las características deseables del cata-
lizador tienen que mantenerse cuando los catalizadores se
intentan fabricar por diferentes procedimientos.

20 La técnica ha llegado al conocimiento de que las
reacciones de oxidación y reducción arriba descritas pue-
den llevarse a efecto simultáneamente por utilización de
un sistema de catalizador único para tratar los gases con-
taminados mientras que se mantiene la relación de combusti-
ble a oxígeno molecular en la corriente gaseosa en, o cer-
ca de, la cantidad estequiométrica necesaria para conver-
25 tir los componentes de hidrocarburos y monóxido de carbono
en dióxido de carbono y agua, teniendo en cuenta la canti-
dad de oxígeno puesta en libertad por la reducción de los
óxidos de nitrógeno a nitrógeno elemental. Los catalizado-
res que pueden operar a temperaturas altas durante períodos
30

1 largos de tiempo mientras que mantienen una actividad sa-
tisfactoria para promover las reacciones de oxidación y re-
ducción deseadas simultáneamente, son de gran interés y
5 existe, o existirá en breve, una gran demanda de los mis-
mos, particularmente por lo que respecta a aquellos catali-
zadores que mantienen un alto grado de ambas actividades
de oxidación y reducción en las condiciones enérgicas y
erráticas a las que se ven sometidos los catalizadores
mientras que están tratando los gases de escape de los mo-
10 tores de combustión interna.

Los catalizadores que están destinados a ser uti-
lizados en el tratamiento de los gases de escape de la com-
bustión tienen que operar satisfactoriamente en condiciones
severas que incluyen elevadas temperaturas y velocidades
15 de gas, condiciones de reacción variables, calentamiento
y enfriamiento frecuentes, y esfuerzos mecánicos, al menos
en el caso del tratamiento de gases de escape de vehículos
automóviles. Sobre una base industrial, las formas estruc-
turales de tales catalizadores han sido en su mayor parte
20 de tamaño macroscópico y de dos tipos, a saber, monolíti-
cas y constituidas por partículas. Especialmente en el ca-
so de los catalizadores monolíticos, las paredes sin re-
vestir del soporte monolítico tienen frecuentemente un área
superficial total o específica relativamente baja, menor
25 que aproximadamente $20 \text{ m}^2/\text{g}$, de acuerdo con el método BET;
y tal área superficial es frecuentemente menor que aproxi-
madamente 1 ó 2 metros cuadrados por gramo. Estas estruc-
turas exhiben características de caída de presión baja,
áreas superficiales geométricas altas y estabilidad quími-
ca satisfactoria a temperaturas altas, pero cuando están
30

1 fabricadas en materiales cerámicos aquéllas son frecuente-
mente quebradizas y son propensas a sufrir deterioro mecá-
nico. Asimismo, la manera de alojar los catalizadores de
este tipo representa un gasto importante si el alojamiento
5 tiene que ser adecuado para asegurar que el catalizador
sea útil por espacio de largos períodos de funcionamiento.
Los catalizadores monolíticos contienen usualmente sus com-
ponentes catalíticamente activos dispuestos en un revesti-
miento de óxido refractario de, por ejemplo, alúmina sobre
10 las paredes monolíticas, y tiene que haber una adherencia
fuerte entre el soporte y el revestimiento si se quiere
que los catalizadores no se vuelvan ineficaces debido a la
pérdida del material catalíticamente activo dispuesto en
la superficie.

15 Los aspectos anteriores, y otros, de los catali-
zadores monolíticos han hecho que las prácticas industria-
les incluyan el uso de catalizadores constituidos por par-
tículas o nodulizados. Estos materiales comprenden general-
mente un soporte de área superficial específica o total
20 relativamente alta, tal como alúmina activada, en el que
está contenido el componente metálico catalíticamente ac-
tivador. Durante el uso, las partículas de catalizador es-
tán dispuestas en forma de un lecho fijo de partículas con-
tiguas que pueden exhibir una caída de presión relativa-
25 mente alta. El movimiento relativo y abrasivo entre las
partículas debido al contacto con gases a alta velocidad
que tienen flujo pulsante, así como las vibraciones mecá-
nicas, pueden ser causa de que los catalizadores experimen-
ten altas intensidades de desgaste por frotamiento. Como
30 resultado, los activadores catalíticos dispuestos en la

1 superficie podrían ser separados del catalizador y abandonar el sistema con los gases de escape o causar un aumento en la caída de presión. En consecuencia, los catalizadores satisfactorios de este tipo se han fabricado disponiendo
5 los activadores catalíticos más o menos repartidos por todo el soporte a fin de asegurar una actividad alta aun cuando se separen las superficies exteriores de las partículas. Esta disposición de los activadores catalíticos puede realizarse mediante, por ejemplo, impregnación del soporte formado, o su precursor finamente dividido sin conformar, con una solución acuosa de los componentes catalíticamente activadores. Como estos catalizadores contienen
10 generalmente un componente metálico del grupo del platino, una gran parte de este componente caro está dispuesta así dentro de las porciones interiores de las bolitas o nódulos del catalizador y está relativamente inaccesible para las sustancias reaccionantes que sufren el tratamiento.

15 En la presente invención, se ha encontrado que pueden fabricarse catalizadores constituidos por partículas de actividad y estabilidad química y física excelentes, capaces de activar la conversión en cantidades sustanciales de los contaminantes de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno de los gases de escape en materiales no contaminantes, esto es, dióxido de carbono, agua y nitrógeno, por inclusión de un componente metálico del grupo
20 del platino y un componente de metal base que contiene uno o más miembros seleccionados del grupo constituido por metales que tienen un número atómico de 25 a 28 y renio, sobre un componente de soporte de alúmina, y deposición al menos finalmente de estos materiales sobre un soporte de
25
30

1 tamaño macroscópico de área superficial elevada, constituido por partículas. Los catalizadores de la presente invención contienen uno o más componentes metálicos del grupo del platino, preferiblemente al menos platino. Cuando los
5 catalizadores tienen por objeto activar la conversión simultánea de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno del modo más eficiente, aquéllos pueden contener uno o ambos de platino y paladio, especialmente platino, y preferiblemente uno o más de rodio, rutenio e iridio, especialmente rodio, así como el componente de metal
10 base, y un componente de soporte de alúmina, p.ej., alúmina de área superficial alta, los cuales componentes están depositados sobre el substrato de tamaño macroscópico de área superficial alta constituido por partículas. Tales catalizadores preferidos pueden formularse de tal modo que
15 sean capaces de activar la conversión simultánea y sustancialmente completa de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno presentes en corrientes gaseosas en materiales menos nocivos como se describe en esta memoria, pero sin producir cantidades importantes, si es que eventualmente se producen, de sulfuro de hidrógeno, trióxido de azufre o ácido sulfúrico en el efluente del sistema de
20 tratamiento.

De acuerdo con la presente invención, los catalizadores pueden, preferiblemente, fabricarse por mezcla
25 íntima de uno o más componentes seleccionados del grupo constituido por metales que tienen un número atómico de 25 a 28 y renio, y uno o más componentes metálicos del grupo del platino con un componente de soporte de alúmina sólido antes que cualquiera de estos componentes se deposite
30

1 sobre el soporte macroscópico constituido por partículas.
Pueden añadirse uno o más componentes metálicos del grupo
del platino al soporte macroscópico que tiene depositados
sobre él en forma de una mezcla uno o más de los componen-
5 tes de metal base y un componente de alúmina, o bien uno o
más de los componentes de metal base pueden añadirse al so-
porte macroscópico que tiene depositados sobre él en forma
de una mezcla uno o más componentes metálicos del grupo del
platino y un componente de alúmina. Cuando existen adicio-
10 nes múltiples de componentes metálicos del grupo del plati-
no o de componentes de metal base, uno de tales tipos de
componentes puede añadirse al componente de soporte de alú-
mina antes que éste último se deposite sobre el soporte ma-
croscópico, y otro de tales tipos de componentes puede aña-
15 dirse después a la composición resultante. Asimismo, un
componente de soporte de alúmina puede, si bien no es pre-
ferible, añadirse al soporte macroscópico antes que el com-
ponente de soporte de alúmina se combine con cualquiera de
los componentes metálicos del grupo del platino o de metal
20 base, y posteriormente pueden añadirse tales componentes
catalíticamente activadores. Preferiblemente, un componen-
te metálico del grupo del platino y un componente de metal
base reactivo con el componente metálico del grupo del pla-
tino no se combinan antes que uno u otro de estos componen-
25 tes esté en contacto con el componente de soporte de alú-
mina.

Es una característica de la presente invención,
que el componente de soporte de alúmina se deposite sobre
el soporte macroscópico constituido por partículas por con-
30 tacto del último con partículas dispersadas de líquido

1 mezcladas con partículas sólidas finamente divididas del
componente de soporte de alúmina, con o sin uno o más de
los componentes metálicos del grupo del platino, y/o uno
o más de los componentes de metal base, que hayan de in-
5 cluirse en los catalizadores. Tales dispersiones pueden
formarse por pulverización, o dispersión de cualquier otro
modo, del líquido correspondiente que contiene las partícu-
las del soporte sólido en el aire o en cualquier otro medio
gaseoso, y puesta en contacto de la dispersión con el so-
10 porte macroscópico constituido por partículas de las compo-
siciones a formar. Preferiblemente, la fase líquida de la
mezcla líquido-sólido es acuosa. En contraste con lo que
ocurre cuando las partículas del soporte macroscópico se
ponen en contacto con la mezcla líquido-sólido correspon-
15 diente, pero no dispersada, el uso de una forma dispersada
da como resultado un revestimiento relativamente uniforme,
no pegajoso, sobre las partículas del soporte. Aparentemen-
te, la naturaleza absorbente de las partículas del soporte
hace que la porción líquida del material dispersado sea
20 aspirada al interior de las partículas del soporte, deposi-
tando de este modo las partículas sólidas de la mezcla co-
mo un revestimiento delgado, relativamente seco y no pega-
joso sobre las superficies de las partículas del soporte.
Durante el revestimiento, las partículas del soporte pue-
25 den, por ejemplo, disponerse en forma de un lecho compacto
en el que las partículas sufren mezcla o movimiento unas
con respecto a otras mientras que están siendo revestidas
con las partículas dispersadas que contienen líquido y só-
lido, y la velocidad de adición de la mezcla es tal que
30 las partículas del soporte permanecen con fluidez esencial

1 mente libre durante el funcionamiento. Por ejemplo, las
partículas del soporte pueden revestirse a medida que las
mismas caen en cascada a lo largo de un frente del lecho
compacto. Si se intenta tal revestimiento sumergiendo más
5 o menos las partículas del soporte en el líquido o ponién-
dolas en contacto de cualquier otro modo con la mezcla lí-
quido-sólido en la forma de una fase líquida continua, las
superficies de las partículas del soporte quedan húmedas
y tienden a formar una o más masas aglomeradas de sólidos
10 y líquido que son difíciles, si no imposibles, de manipu-
lar de una manera conveniente o económica para proporcio-
nar las partículas de catalizador sólido deseadas como pro-
ducto final. Típicamente, en la fabricación de los catali-
zadores de esta invención el revestimiento de las partícu-
15 las del soporte con el componente de soporte de alúmina
puede realizarse utilizando una mezcla líquido-sólido en
la que las partículas del soporte sólido tienen tamaños
comprendidos en su mayor parte en el intervalo de hasta
aproximadamente 10 micras. El contacto de las partículas
20 del soporte macroscópico con las partículas dispersadas de
líquido y sólido puede continuarse hasta que la cantidad
deseada de revestimiento se ha depositado sobre las partí-
culas del soporte sin encontrar tendencia indeseable impor-
tante alguna de las partículas a aglomerarse.

25 De acuerdo con esta invención, la fabricación de
la composición del componente metálico del grupo del plati-
no catalíticamente activador y un componente de soporte de
alúmina finamente dividido puede, preferiblemente, reali-
zarse poniendo en contacto un líquido que contiene una for-
30 ma soluble o dispersada de un metal del grupo del platino

1 catalíticamente activador con los sólidos de alúmina. Si
se desea, un material finamente dividido que contiene un
metal base del catalizador puede haberse mezclado ya con
un componente metálico del grupo del platino o con un com-
5 ponente de soporte de alúmina finamente dividido antes de
combinarse los últimos. Preferiblemente, esencialmente la
totalidad del líquido de la solución o dispersión del me-
tal del grupo del platino es absorbida por los sólidos, y
la solución o dispersión es generalmente de naturaleza
10 acuosa. Si se encuentra en forma de dispersión, los tama-
ños de partícula del componente metálico del grupo del pla-
tino son preferiblemente coloidales, aunque en el sistema
preparativo de esta invención pueden dispersarse adecuada-
mente partículas de tamaño algo mayor. La solución puede
15 contener uno o más compuestos de metales del grupo del pla-
tino, p.ej., un compuesto básico o un compuesto ácido ta-
les como ácido cloroplatínico, cloruro de paladio, cloru-
ro de rutenio, cloruro de iridio o nitrato de rodio. La
dispersión puede contener partículas que tienen, al menos
20 en su mayor parte, tamaños inferiores a aproximadamente 1
micra tales como un sol de sulfuro de platino. Pueden pre-
pararse composiciones altamente adecuadas por combinación
del componente de soporte de alúmina con un compuesto bá-
sico de platino y un compuesto ácido de otro metal del gru-
25 po del platino tal como rodio, rutenio o iridio. Pueden
añadirse al soporte compuestos separados de los metales
del grupo del platino catalíticamente activadores en una
o más soluciones o dispersiones acuosas para proporcionar
uno o más metales del grupo del platino sobre partículas
30 de un soporte dado.

1 En los catalizadores de esta invención, el compo-
nente metálico del grupo del platino está presente en una
cantidad relativamente pequeña y catalíticamente efectiva,
suficiente para proporcionar composiciones que tienen una
5 actividad catalítica notablemente mejorada y preferiblemen-
te contiene platino. Los metales útiles del grupo del pla-
tino incluyen, por ejemplo, platino, rutenio, paladio, iri-
dio y rodio, y mezclas o aleaciones de tales metales, p.
ej., platino-rutenio, platino-rodio, paladio-rodio, plati-
10 no-rodio-iridio o platino-paladio-rodio. La cantidad de me-
tal del grupo del platino es una porción menor del catali-
zador, y generalmente no excede mucho de aproximadamente 5
por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad puede ser
aproximadamente 0,01 a 4%, y preferiblemente es aproxima-
15 damente 0,02 a 1%. Se prefiere que el componente metálico
del grupo del platino de los catalizadores contenga más de
uno de tales metales, y se componga de una cantidad prin-
cipal de uno o ambos de platino y paladio, especialmente
platino, y preferiblemente junto con una pequeña cantidad
20 de uno o más de rutenio, iridio y rodio, especialmente ro-
dio. Por ejemplo, este componente del catalizador puede te-
ner aproximadamente 55 a 98% en peso de total de platino
y paladio, y aproximadamente 2 a 45% en peso de total de
otros metales del grupo del platino, p.ej., total de rute-
25 nio, iridio y rodio, basado en el total de todos estos me-
tales. Los catalizadores de la actividad óptima y cuyas ca-
racterísticas de comportamiento tienen menos dependencia
de la presencia del componente de óxido del metal base,
contienen una relación en peso de total de platino y pala-
30 dio a total de rodio, rutenio e iridio de aproximadamente

1 2 a 5:1, y a medida que aumenta esta relación se hace ma-
yor la importancia del componente de óxido del metal base.
Debido al coste y la disponibilidad limitada de rodio, ru-
tenio e iridio, la relación utilizada es frecuentemente
5 aproximadamente 8 a 30:1. La relación de platino a rodio
en una realización preferida es aproximadamente 95/5 Pt/Rh.
Como esta relación es aproximadamente la misma en que se
encuentran platino y rodio en el mineral existente en Afri-
ca del Sur, presenta ventajas comerciales la utilización
10 de una relación 95/5. La relación de mineral o de mina de
Pt/Rh/Ir es aproximadamente 19/1/0,2, y esta relación de
metales puede emplearse ventajosamente. Puede ser deseable
aumentar la cantidad de rodio presente por un factor de
aproximadamente dos, p.ej. utilizar una relación de apro-
15 ximadamente 20 Pt/2 Rh/0,3 Ir. Los catalizadores que con-
tienen uno o ambos de platino y paladio y uno o más de ro-
dio, rutenio e iridio, junto con el componente de metal
base, son particularmente útiles para activar la conver-
sión simultánea de hidrocarburos, monóxido de carbono y
20 óxidos de nitrógeno en materiales menos nocivos. Las can-
tidades que anteceden de los metales del grupo del plati-
no catalíticamente activadores están expresadas sobre la
base de los metales cualquiera que sea la forma en que los
mismos estén presentes en los catalizadores, y están basa-
25 das en el peso seco total de los catalizadores, con inclu-
sión del soporte macroscópico constituido por partículas.

30 Cuando el componente metálico del grupo del pla-
tino catalíticamente activador está en forma de solución
y se combina con el soporte de alúmina, este componente
metálico catalíticamente activador puede fijarse sobre el

1 soporte, esto es, convertirse en una forma esencialmente
insoluble en agua, y preferiblemente esto puede hacerse
mientras que la composición se mantiene esencialmente des-
provista de medio líquido no absorbido. La conversión se
5 puede efectuar por tratamiento con un gas tal como sulfuro
de hidrógeno o hidrógeno, o con un líquido tal como ácido
acético u otros agentes que pueden estar en forma líquida,
especialmente una solución acuosa, p.ej., una solución de
hidrazina u otra solución reductora. La cantidad de líqui-
10 do utilizada, sin embargo, preferiblemente no será sufi-
ciente para que la composición contenga una cantidad impor-
tante o sustancial de líquido no absorbido durante la fi-
jación del metal del grupo del platino catalíticamente ac-
tivador sobre el soporte. El tratamiento de fijación puede
15 hacerse con un gas reactivo o uno que sea esencialmente
inerte, por ejemplo, la fijación puede realizarse por cal-
cinación de la composición en aire u otro gas que puede
ser reactivo o esencialmente inerte con el componente me-
tálico del grupo del platino catalíticamente activador.
20 El componente metálico resultante del grupo del platino ca-
talíticamente activador insoluble o fijado puede estar
presente como un sulfuro, óxido, metal elemental, aleación
o en otra forma. En lugar de añadir el componente metálico
del grupo del platino como una o más soluciones, puede uti-
25 lizarse una dispersión de una forma relativamente insolu-
ble del activador catalítico, p.ej., un sol acuoso de sul-
furo de platino. Preferiblemente, el líquido de la disper-
sión es acuoso.

30 Los catalizadores de la invención contienen uno
o más componentes de metal base seleccionados del grupo de

1 metales que tienen números atómicos de 25 a 28 (manganeso
y los metales del grupo del hierro, es decir, níquel,
hierro y cobalto) y renio. En la fabricación de los cata-
lizadores, uno o más de los componentes de metal base ca-
5 talíticamente activadores se combinan con el soporte de
alúmina. Estos componentes metálicos catalíticamente acti-
vadores pueden estar en forma líquida, o en forma sólida
cuando se combinan con el componente de soporte de alúmi-
na. Así, el componente de metal base puede añadirse a un
10 componente de soporte de alúmina como una solución acuosa
de un compuesto del metal soluble en agua o en forma sóli-
da tal como un óxido. En el último caso, los componentes
sólidos de alúmina y metal base están preferiblemente en
forma finamente dividida. El componente de metal base pue-
15 de ser un compuesto que contiene oxígeno que se descompone
para dar un óxido a temperaturas elevadas y que no afecta
de modo indeseablemente desfavorable a las propiedades ca-
talíticas u otras propiedades deseables de los materiales
presentes. Temperaturas de descomposición adecuadas inclu-
20 yen aquéllas que se encuentran durante el secado, la cal-
cinación o el uso del catalizador. Cuando se combina con
los otros componentes del catalizador, el componente de
metal base puede estar en forma elemental o en forma de
aleación, y puede utilizarse como tal o convertirse, al
25 menos en parte, en una forma de óxido durante el uso o la
calcinación u otro tratamiento del catalizador a tempera-
turas elevadas en presencia de un gas que contiene oxígeno.
El componente de metal base, cuando se añade en forma só-
lida, puede estar en una forma que es sustancialmente in-
30 soluble en el líquido presente durante la fabricación del

1 catalizador, y el uso de formas de los metales sustancial-
mente insolubles en agua es una operación preferida. Aun-
que el sólido añadido puede ser esencialmente soluble en
5 el líquido presente durante la fabricación de los catali-
zadores, se prefiere que una cantidad principal del total
de metal base seleccionado del grupo que tiene un número
atómico de 25 a 28 y renio cuando se proporciona en el ca-
talizador en forma de un sólido, no se disuelva a todo lo
10 largo de la preparación del catalizador, esto es, durante
su combinación con el soporte de alúmina o después de
combinarse con el mismo. Estos componentes metálicos cata-
líticamente activadores mezclados con el soporte de alúmi-
na pueden estar en forma de óxido, hidróxido, acetato, for-
miato, carbonato, wolframato, titanato, fosfato, silicato
15 u otra forma orgánica o inorgánica. El níquel es un metal
preferido, y puede estar presente junto con, por ejemplo,
pequeñas cantidades de cobalto, manganeso u otros compo-
nentes basadas en el total de estos metales. Mezclas de
componentes de cobalto y manganeso pueden ser también com-
20 ponentes de metal base preferidos. Los catalizadores de
esta invención pueden contener otros materiales tales como
otros componentes de metal base.

El total de los metales que tienen números ató-
micos de 25 a 28 y renio en los catalizadores de esta in-
25 vención es generalmente una pequeña porción del catalizador,
y la cantidad es suficiente para proporcionar un efecto
deseado catalíticamente activador durante el empleo del
catalizador. Tales cantidades pueden depender de la elec-
ción del metal y del uso propuesto del catalizador, y las
30 cantidades son generalmente al menos aproximadamente 0,1

1 - ó 0,5% en peso del catalizador. Estas cantidades pueden
llegar a ser hasta aproximadamente 10% o más, y preferible
mente, las cantidades son aproximadamente 1 a 6%. Las can-
tidades de este componente metálico catalíticamente acti-
vador están expresadas en metales elementales, cualquiera que
sea la forma en que esté presente el metal en los cata-
lizadores, y están referidas al peso seco total de los cata-
lizadores, con inclusión del soporte macroscópico. Con
frecuencia, la cantidad total de estos metales base presen-
tes en el catalizador es mayor que la de metales del grupo
del platino, por ejemplo en una relación en peso de al me-
nos aproximadamente 2:1, preferiblemente al menos aproxi-
madamente 5:1, por ejemplo aproximadamente 25:1 o más.

El componente de soporte de alúmina de los cata-
lizadores de esta invención contiene una cantidad princi-
pal de una o más formas de óxido finamente divididas como
un componente esencial. Se prefiere que la alúmina se en-
cuentre predominantemente en forma activada o calcinada
tal como gamma, delta, o eta-alúmina, y dicho soporte pue-
de tener un área superficial total o específica relativa-
mente alta, p.ej., al menos aproximadamente 50 m²/g como
se determina por el procedimiento BET. Este soporte puede
estar preferiblemente en tal forma cuando se combina con
los componentes de metal base o de metales del grupo del
platino. Alúminas más altamente hidratadas pueden emplear-
se también como el material soporte, y pueden convertirse
en formas menos hidratadas, activadas, durante la calci-
nación o la utilización. El componente de soporte de alú-
mina puede contener una pequeña cantidad de uno o más in-
gredientes distintos de alúmina, tales como óxidos refrac-

1 - tarios, p.ej., sílice u óxidos metálicos tales como trióxido de cromo, dióxido de zirconio, dióxido de titanio y analogos. El soporte de alúmina puede estar en una forma de óxidos mezclados o combinados tales como sílice-alúmina, 5 aluminosilicatos que pueden ser amorfos o cristalinos, alúmina-dióxido de zirconio, alúmina-trióxido de cromo, alúmina-dióxido de cerio, etcétera. El óxido refractario puede secarse o calcinarse a una temperatura elevada para proporcionar un material de superficie específica total 10 elevada, p.ej., que tenga preferiblemente una superficie específica de al menos aproximadamente $75 \text{ m}^2/\text{g}$. Los soportes preferidos están constituidos sustancialmente por alúmina térmicamente estabilizada, la cual puede resultar de la calcinación a temperatura elevada, p.ej., a aproximadamente 15 750 a 1200°C , en presencia de una pequeña cantidad, p.ej., aproximadamente 1 a 20% en peso, de un componente estabilizador tal como ZrO_2 , TiO_2 , óxidos de metales alcalinotérreos tales como óxido de bario, de estroncio o de calcio, u óxidos de tierras raras, p.ej., dióxido 20 de cerio, y óxido de lantano, y sus mezclas. Los componentes estabilizadores pueden servir también para minimizar la reacción entre los metales base y la alúmina y reducir así o evitar la formación de espinelas menos activas. Lo más deseable es que la cantidad de alúmina en el componente de soporte de los catalizadores sea al menos aproximadamente 25 75% del peso total de este componente. El soporte de alúmina es una porción sustancial del material depositado sobre el soporte macroscópico constituido por partículas, y frecuentemente es una cantidad principal en peso 30 de tal material. El componente de soporte de alúmina pue-

1 de, por ejemplo, estar comprendido entre aproximadamente
0,1 y 30, preferiblemente entre aproximadamente 2 y 20 por
ciento en peso del catalizador. Los materiales soporte uti-
lizados en esta invención incluyen aquéllos a los que fre-
5 cuentemente se hace referencia diciendo que se encuentran
en forma catalíticamente activa, pero cualquiera que sea
tal actividad es generalmente de orden menor comparada con
la de los componentes catalíticamente activos y activado-
res de metales del grupo del platino y metales base. Los
10 tamaños de partícula de la mayor parte del soporte de alú-
mina son frecuentemente menores de 420 micras, preferible-
mente menores de aproximadamente 44 micras, cuando se com-
bina con el componente de metal base catalíticamente acti-
vador. Los tamaños de la mayor parte de las partículas de
15 soporte de óxido refractario cuando se combinan de este
modo pueden ser frecuentemente mayores de aproximadamente
20 micras.

En la fabricación de los catalizadores de esta
invención, se prefiere que el componente de soporte de alú-
20 mina y el componente de metal base se pulvericen juntos
para proporcionar una mezcla en la que la mayor parte de
las partículas sólidas pueden tener ventajosamente un ta-
maño de hasta aproximadamente 10 ó 15 micras. Esta opera-
ción puede llevarse a cabo en presencia de una fase líqui-
25 da, p.ej., un líquido acuoso, y puede estar presente can-
tidad suficiente del líquido para que éste constituya una
fase continua en la mezcla, esto es, que la mezcla sea
una suspensión. Se prefiere que la mezcla que se somete a
la pulverización contenga uno o más metales del grupo del
30 platino o sus compuestos, y así el componente metálico del

1 grupo del platino puede combinarse con uno o más del compo-
nente de soporte de alúmina y el componente de metal base
antes de sufrir la pulverización. Alternativamente, o ade-
más, el componente metálico del grupo del platino podría
5 cargarse directamente al dispositivo de pulverización.

La pulverización puede realizarse en un molino
de bolas u otro equipo adecuado, y el contenido de sólidos
de la suspensión puede ser, por ejemplo, aproximadamente
20 a 60 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamen-
10 te 40 a 55% en peso. El pH de la suspensión es preferible-
mente inferior a aproximadamente 5, y la acidez puede su-
ministrarse por utilización de una pequeña cantidad de un
ácido orgánico o inorgánico soluble en agua u otros com-
puestos ácidos solubles en agua tales como sales. Así, el
15 ácido empleado puede ser ácido clorhídrico o nítrico, o
más preferiblemente un ácido graso inferior tal como ácido
acético, el cual puede estar sustituido con, por ejemplo,
cloro como en el caso del ácido tricloroacético. El uso
de ácidos grasos puede servir para minimizar cualquier
20 pérdida de metal del grupo del platino del soporte de alú-
mina y minimizar la reacción del componente de metal base
con el soporte. La mezcla pulverizada se deposita sobre
el soporte macroscópico constituido por partículas en la
fabricación de los catalizadores de esta invención.

25 Para depositar el componente de soporte de alú-
mina sobre el soporte macroscópico constituido por partí-
culas, éste último puede ponerse en contacto con una sus-
pensión del componente de soporte de alúmina o su composi-
ción con uno o más de los componentes metálicos catalíti-
camente activadores. Así, el soporte macroscópico puede
30

1 — ponerse en contacto con una pulverización en forma de lluvia u otra forma dispersada de una suspensión acuosa de los sólidos con secado intermedio si se desea, hasta que la cantidad apropiada de sólidos se deposita sobre el soporte macroscópico. Las suspensiones empleadas para depositar el componente de soporte de alúmina sobre el soporte macroscópico, con o sin uno o más de los componentes metálicos catalíticamente activadores, contendrán frecuentemente aproximadamente 20 a 60% en peso de sólidos finamente divididos, preferiblemente aproximadamente 35 a 55% en peso.

5
10
15
20
25
En los catalizadores de esta invención, la composición componente metálico del grupo del platino-componente de metal base-soporte de alúmina está proporcionada sobre el soporte constituido por partículas en una pequeña cantidad, por ejemplo, la composición puede estar comprendida entre aproximadamente 0,2 y 35 por ciento en peso del soporte revestido seco, y preferiblemente está comprendida entre aproximadamente 3 y 25% en peso. Los componentes depositados sobre el soporte se encuentran generalmente formando un revestimiento sobre la mayor parte, si no la totalidad, de las superficies del soporte. La estructura combinada puede secarse, y, si se desea, calcinarse, p.ej., a temperaturas de al menos aproximadamente 250°C, preferiblemente al menos aproximadamente 550°C, pero no tan altas que destruyan indebidamente el área superficial del soporte de alúmina, a no ser que ello se desee en una situación dada.

30
El soporte macroscópico constituido por partículas de los catalizadores de esta invención es generalmente

1 una cantidad principal de la estructura combinada del cata-
lizador, por ejemplo aproximadamente 65 a 98 ó 99,8 por
ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 75 a 97
por ciento en peso, en base seca. El soporte es de tamaño
5 macroscópico, es decir, que al menos una de sus dimensio-
nes es como mínimo aproximadamente 1 milímetro, preferible-
mente al menos aproximadamente 2 milímetros. Los soportes
en forma de bolitas o partículas tienen superficies especí-
ficas altas, p.ej. hasta aproximadamente 350 m²/g o más,
10 aunque se prefieren soportes que tengan superficies especí-
ficas de hasta aproximadamente 150 ó 200 m²/g. El soporte
constituido por partículas puede tener una superficie es-
pecífica de al menos aproximadamente 50 metros cuadrados
por gramo, y preferiblemente ninguna dimensión de las partí-
15 culas será mayor que aproximadamente 6,35 ó 12,70 mm. Tipi-
camente, todas las dimensiones de las partículas pueden
ser aproximadamente 0,79 a 6,35 mm.

El componente soporte constituido por partículas
de los catalizadores de esta invención contiene una o más
20 formas de óxido refractario. Se prefieren los soportes que
tienen alúmina activada como constituyente esencial, y el
soporte puede ser predominantemente gamma, delta o eta-alú-
mina. Pueden emplearse también alúminas más altamente hi-
dratadas como soporte, y éstas se pueden convertir en for-
25 mas menos hidratadas durante la calcinación o la utiliza-
ción. El soporte puede estar constituido por uno o más de
otros componentes, p.ej., sílice u óxidos metálicos tales
como trióxido de cromo, dióxido de zirconio, dióxido de ti-
tanio y análogos. El soporte puede estar en una forma de
30 óxidos mezclados o combinados tales como sílice-alúmina,

1 - aluminosilicatos que pueden ser amorfos o cristalinos,
alúmina-dióxido de zirconio, alúmina-trióxido de cromo,
alúmina-dióxido de cerio, etcétera. El óxido refractario
puede secarse o calcinarse a una temperatura elevada para
5 proporcionar el material de área superficial total alta.
El volumen de poros de agua del soporte a la temperatura
ambiente es generalmente al menos aproximadamente 10 ó
20%, y preferiblemente es al menos aproximadamente 40%. El
soporte puede estar constituido sustancialmente por alúmi-
10 na térmicamente estabilizada, la cual puede resultar de
la calcinación a alta temperatura, p.ej. a aproximadamente
750 a 1200°C, en presencia de una pequeña cantidad, p.ej.,
aproximadamente 1 a 20 por ciento en peso, de un componen-
te estabilizador tal como ZrO_2 , TiO_2 , óxidos de metales
15 alcalinotérreos, tales como óxido de bario, de calcio o de
estroncio, u óxidos de tierras raras, p.ej., dióxido de
cerio, y óxido de lantano. No obstante, dado que en los
catalizadores de la invención el componente de metal base
necesita sólo encontrarse en el revestimiento del soporte,
20 puede haber poca o ninguna necesidad de proporcionar un
estabilizador en un soporte de alúmina con el propósito
de evitar la formación de espinela. Comparados con los ca-
talizadores convencionales, los catalizadores de la presen-
te invención pueden reducir así la cantidad de estabiliza-
25 dor empleada. Es sumamente deseable que la cantidad de alu-
mina en el componente del soporte macroscópico de los ca-
talizadores sea al menos aproximadamente 75% del peso to-
tal del soporte.

Las composiciones catalíticas fabricadas por
30 la presente invención pueden emplearse para activar reac-

1 ciones químicas, tales como reducción, metanación y refor-
mación con vapor de agua de hidrocarburos, y oxidación de
materiales carbonosos, p.ej., monóxido de carbono, hidro-
carburos, compuestos orgánicos que contienen oxígeno e hi-
5 drógeno, y similares, para dar productos que tienen un por-
centaje mayor en peso de oxígeno por molécula tales como
productos de oxidación intermedios, dióxido de carbono y
agua, siendo estos dos últimos productos materiales relati-
vamente inocuos desde un punto de vista de la contamina-
10 ción del aire. Ventajosamente, las composiciones catalíti-
cas pueden utilizarse para proporcionar la eliminación, a
partir de efluentes de escape gaseosos, de componentes de
combustibles carbonosos no quemados o parcialmente quemados
tales como monóxido de carbono, hidrocarburos, y productos
15 de oxidación intermedios constituidos principalmente por
carbono, hidrógeno y oxígeno, o de óxidos de nitrógeno.

Aunque algo de oxidación o reducción puede tener
lugar a temperaturas relativamente bajas, estas reaccio-
nes se conducen frecuentemente a temperaturas elevadas de,
20 por ejemplo, al menos aproximadamente 150°C, preferiblemen-
te aproximadamente 200 a 900°C, y generalmente con el mate-
rial de alimentación en fase de vapor. Los materiales que
se someten a oxidación pueden contener generalmente carbo-
no, y pueden denominarse, por esta razón, carbonosos. Los
25 catalizadores pueden ser, por tanto, útiles para activar
la oxidación de hidrocarburos, componentes orgánicos que
contienen oxígeno, y monóxido de carbono, y la reducción de
óxidos de nitrógeno. Estos tipos de materiales pueden estar
presentes en los gases residuales de la combustión de los
30 combustibles carbonosos, y los catalizadores fabricados por

1 - la presente invención son útiles para promover la oxida-
ción o reducción de materiales contenidos en tales efluen-
tes. Los gases de escape de los motores de combustión in-
terna que funcionan con combustibles hidrocarbura-
5 dos, así como otros gases residuales, pueden oxidarse por contacto
con el catalizador y el oxígeno molecular que puede estar
presente en la corriente de gas como parte del efluente,
o que puede añadirse como aire u otra forma deseada que
tenga una concentración mayor o menor de oxígeno. Los pro-
10 ductos de la oxidación contienen una relación mayor en pe-
so de oxígeno a carbono que la existente en el material de
alimentación sometido a oxidación. En la técnica se cono-
cen muchos de tales sistemas de reacción.

Los catalizadores producidos por esta invención
15 que contienen uno o ambos de platino y paladio, especial-
mente platino, y uno o más de rodio, rutenio e iridio, es-
pecialmente rodio, y un componente de metal base que con-
tiene uno o más metales que tienen números atómicos de 25
a 28 y renio, son particularmente útiles en sistemas en
20 los que se desee conducir simultáneamente la oxidación y
la reducción, por ejemplo, reducir los óxidos de nitrógeno
al propio tiempo que se oxidan el monóxido de carbono y
los hidrocarburos que pueden estar presentes en el siste-
ma de reacción. En tales catalizadores, el componente me-
25 tállico que no es del grupo del platino puede ser especial-
mente óxido de níquel, una combinación de óxido de níquel
con una pequeña cantidad de óxido de cobalto u óxido de
manganeso basada en la cantidad total de estos óxidos pre-
sente, una combinación de óxidos de cobalto y manganeso,
30 etcétera. Las cantidades de metales del grupo del platino

1 -y metales base presentes en tales catalizadores pueden ser
como se ha indicado arriba. Estos sistemas de oxidación y
reducción simultáneas pueden hacerse funcionar a tempera-
turas de aproximadamente 400 a 800°C, usualmente a aproxi-
5 madamente 450 a 700°C.

Quando los catalizadores de esta invención se uti-
lizan para reducir los óxidos de nitrógeno y al mismo tiem-
po para oxidar los hidrocarburos y el monóxido de carbono
existentes en gases de escape de motores, tales operacio-
10 nes pueden realizarse en condiciones tales que la mezcla
que se somete al tratamiento tenga una relación de aire a
combustible que se aproxime a la relación estequiométrica,
esto es, correspondiente a aproximadamente 14,65 (expresa-
da en peso) para la combustión de un combustible hidrocar-
15 burado con una fórmula media $\text{CH}_{1,88}$. Los combustibles con
relaciones carbono/hidrógeno diferentes pueden requerir re-
laciones aire-combustible ligeramente diferentes para pro-
ducir una mezcla estequiométrica. A fin de evitar confusión
cuando se hacen comparaciones, se ha utilizado algunas ve-
20 ces la letra griega λ para representar la correlación
existente entre una relación aire-combustible particular de
una mezcla y la relación estequiométrica. La relación aire-
-combustible se divide por la relación estequiométrica de
tal modo que en este sistema $\lambda = 1$ es una mezcla estequi-
25 métrica, $\lambda > 1$ es una mezcla pobre en combustible, y $\lambda < 1$
es una mezcla rica en combustible. Por ejemplo, para una re-
lación aire-combustible ($\text{CH}_{1,88}$) de 14,5, $\lambda = 14,5/14,65$
= 0,9898.

Quando se utilizan catalizadores de nueva aporta-
30 ción de la presente invención, frecuentemente aproximadamen

1 te 90-100% en volumen de los contaminantes, es decir, los
hidrocarburos, el monóxido de carbono y los óxidos de ni-
trógeno, puede convertirse en dióxido de carbono, agua y
5 nítrógeno por la acción de los catalizadores polifunciona-
les que contienen platino o paladio, rodio, rutenio o iri-
dio, y metal base que tiene un número atómico de 25 a 28
o renio cuando el sistema se hace funcionar con la relación
aire-combustible estequiométrica o en valores próximos a
la misma. Si se utiliza una condición rica en combustible,
10 se favorece la reducción de los óxidos de nitrógeno, y si
se emplea una condición pobre en combustible se favorece
la oxidación del monóxido de carbono y los hidrocarburos.
Aunque estos catalizadores podrían hacerse funcionar para
eliminar principalmente un solo tipo de contaminante, es
15 una característica de los catalizadores el hecho de que
los mismos pueden convertir la totalidad de los tres con-
taminantes en compuestos inocuos sin producir sulfuro de hi-
drógeno, trióxido de azufre o ácido sulfúrico en una pro-
porción importante, si es que llega a producirse cantidad
20 alguna de estas sustancias, a partir del azufre contenido
en el combustible utilizado en el funcionamiento de los mo-
tores que son la fuente de los gases tratados. Este resul-
tado puede obtenerse cuando el sistema se hace funcionar
en un intervalo estrecho o "ventana" de relaciones aire-com-
25 bustible, próximo a la relación aire-combustible estequio-
métrica. Así, los contaminantes pueden eliminarse sustan-
cialmente si la relación aire-combustible en el material
tratado por contacto con el catalizador es aproximadamente
14,2 a 14,9, preferiblemente aproximadamente 14,4 a 14,7,
30 como promedio y dependiendo en alto grado de factores tales

1 como la composición del combustible. Es factible controlar
las variaciones de la relación aire-combustible de acuerdo
con ello. Por ejemplo, el sistema de suministro de combus-
5 tible puede controlarse por medio de un detector de oxígeno
localizado en el gas de escape del motor en una posición
situada aguas arriba del convertidor catalítico. Las varia-
ciones normales de un tal sistema de control proporcionan
una oscilación continua de la relación aire-combustible
alrededor del valor deseado, cerca de la cantidad estequiomé-
10 trica. Las variaciones son pequeñas, sin embargo, y el
valor medio de la relación aire-combustible permanece den-
tro de la ventana operativa, excepto durante breves perio-
dos de funcionamiento que pueden presentarse. En el caso
de que ocurra una desviación más importante fuera de la
15 ventana de operación, los catalizadores nuevos serán capa-
ces generalmente de convertir de un modo sustancialmente
completo cualquiera de los contaminantes que se vea favore-
cido por las condiciones, esto es, o bien los óxidos de
nitrógeno cuando la relación aire-combustible es rica en
20 combustible, o bien el monóxido de carbono y los hidrocar-
buros cuando la relación aire-combustible es pobre en com-
bustible. Otra ventaja del funcionamiento de un catalizador
polifuncional de la invención con una relación aire-combus-
tible controlada próxima al valor estequiométrico es que
25 se produce una pequeña cantidad, o no se produce cantidad
alguna en absoluto, de trióxido de azufre o ácido sulfúri-
co por la oxidación del dióxido de azufre presente en los
gases de escape, y que se produce una cantidad pequeña, o
nula, de sulfuro de hidrógeno por reducción del dióxido de
30 azufre. Puede esperarse que un vehículo así equipado satis-

1 faga las especificaciones de los gobiernos en lo referente
a emisiones de sulfatos, en caso de establecerse dichas
especificaciones.

5 A medida que los catalizadores polifuncionales
de la invención se utilizan, su capacidad o actividad para
activar una reacción dada puede disminuir en cierto grado.
Se prefiere que tal actividad siga siendo suficiente para
convertir al menos aproximadamente el 60 ó 70% en volumen
de los contaminantes de óxidos de nitrógeno, hidrocarburos
10 y monóxido de carbono contenidos en los gases de escape en
dióxido de carbono, nitrógeno y agua. Como la cantidad de
un contaminante dado en los gases descargados a la atmósfe-
ra es el objetivo primario, puede obtenerse un comportamien-
to aceptable con catalizadores de menor actividad cuando
15 los gases de alimentación son adecuadamente bajos en el con-
taminante dado. Por ejemplo, para cumplir las especifica-
ciones de emisión del escape, los catalizadores deben rete-
ner a lo largo de un período de funcionamiento aceptable,
p.ej., al menos aproximadamente 40225 a 80450 km del vehí-
20 culo, una actividad sustancial y suficiente para proporcio-
nar gases de escape del motor de combustión interna cuyos
componentes no excedan aproximadamente de 2,11 gramos/km
de CO, aproximadamente 0,25 gramos/km de hidrocarburos, y
aproximadamente 1,24, o incluso 0,62, gramos/km de óxidos
25 de nitrógeno cuando los gases sometidos a tratamiento con-
tienen una cantidad notablemente mayor de un componente da-
do.

En los ejemplos que siguen, se ilustran realiza-
ciones de la presente invención.

1 Ejemplo 1

5 Se prepara una composición dióxido de cerio-glú-
mina que contiene metales del grupo del platino por mezcla
de 400 gramos de polvo activado de 5% CeO_2 -95% Al_2O_3 (su-
perficie específica aproximadamente $110 \text{ m}^2/\text{g}$) con 280 cm^3
de una solución acuosa que contiene platino preparada por
adición de suficiente cantidad de agua desionizada a 14,1
g de una solución acuosa de hidróxido de ammin-platino que
contiene 2,07 g de platino, para dar 280 cm^3 . La composi-
10 ción resultante se mezcla con la cantidad total de solución
acuosa de nitrato de rodio obtenida por dilución de 1,19
g de una solución de nitrato de rodio (0,216 g de Rh) con
 20 cm^3 de agua. Se añaden 30 cm^3 de ácido acético glacial
a la mezcla, en la cual esencialmente la totalidad de los
15 líquidos son absorbidos por los sólidos. El polvo resultan-
te tiene 90% en tamaños de partícula menores de 40 micras,
y en su mayor parte los tamaños de las partículas son mayo-
res de aproximadamente 20 micras.

20 El polvo que contiene platino y rodio se muele en
un molino de bolas durante 10,5 horas con 12 g de polvo de
óxido de cobalto y 12 g de polvo de dióxido de manganeso.
La molienda en el molino de bolas reduce los tamaños de
partícula de la mezcla de tal modo que el 90% es menor de
10 micras. Se diluyen con agua 35,5 g de la mezcla molida
25 en el molino de bolas, hasta un volumen total de 120 cm^3 .
La mezcla diluida se pulveriza sobre 216 g de esferas de
alúmina activada de aproximadamente 4,0 a 2,38 mm de tama-
ño, que tienen una superficie específica de aproximadamente
99 m^2/g y un volumen de poros de agua de aproximadamente
30 60%. Durante el revestimiento, las esferas se disponen como

1 un lecho que cae en cascada en un recipiente rotativo, y
se forma sobre ellas un revestimiento de aproximadamente
0,061 g/cm³. Las esferas revestidas se secan a 120°C para
separar el agua libre y se calcinan a 600°C durante 15 mi-
5 nutos para dar un catalizador polifuncional (28 scp). Las
partículas del catalizador se ensayan en lo referente a
características de desgaste por frotamiento por un procedi-
miento normalizado, y tienen una pérdida de peso aceptable
de 2,9%.

10

Ejemplo 2

Un polvo calcinado de dióxido de cerio-alúmina
del tipo descrito en el Ejemplo 1 se impregna con una so-
lución amoniacal que contiene formiato de níquel en una
15 cantidad de agua justamente suficiente para saturar por
completo el polvo. Después de ello, se seca y se calcina
el polvo para formar una composición de 10,8% óxido de
níquel-dióxido de cerio-alúmina. El polvo calcinado (870 g)
se impregna luego con 600 cm³ de una solución acuosa de
20 hidróxido de ammin-platino formada por dilución de 33,4 g
de solución (4,91 g de platino) a 600 cm³. La mezcla se
combina después con 100 cm³ de una solución acuosa de nitra-
to de rodio formada por dilución de 1,43 g de solución de
nitrato de rodio (0,259 g Rh) a 100 ml. Las soluciones de
25 los metales preciosos contienen insuficiente agua para sa-
turar por completo el polvo, y se añaden 40 ml de ácido
acético glacial, los cuales son absorbidos por el polvo.
La composición resultante se mezcla con 200 ml de agua de-
sionizada, y la suspensión resultante se muele después en
30 un molino de bolas durante 16 horas para reducir el tamaño

16108

1 de partícula a menos de 10 micras. 36,9 g de la mezcla mo-
lida en el molino de bolas se diluyen a 120 cm^3 y se pul-
verizan sobre 203,5 g de esferas de alúmina activada de
5 superficie específica de $99 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de
agua de aproximadamente 60%. El revestimiento por pulveri-
zación se realiza como se describe en el Ejemplo 1. Las
esferas revestidas se secan a 110°C para separar el agua
libre y se calcinan a 500°C para dar un catalizador poli-
10 funcional acabado (3 ssp.). En el ensayo normalizado de des-
gaste por frotamiento, las partículas del catalizador tie-
nen una pérdida de peso aceptable de 1,09%, y después de
24 horas de calentamiento a aproximadamente 980°C ; 1,89%.

15 Ejemplo 3

Se repite la preparación del catalizador del
Ejemplo 2, excepto que se utilizan esferas de alúmina acti-
vada de 4,0 a 2,38 mm de tamaño que tienen una superficie
específica de aproximadamente $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros
20 de agua de aproximadamente 54%. Se emplea una temperatura
de calcinación final de 500°C . En el ensayo de desgaste
por frotamiento las esferas (3 scp-9) tienen una pérdida
de peso de aproximadamente 2,5%, y, después de 24 horas de
calentamiento a aproximadamente 980°C , 31,5%. Las esferas
25 iniciales son relativamente blandas, teniendo una pérdida
en el ensayo de desgaste por frotamiento de 5,34% sin ter-
motratamiento.

30 Ejemplo 4

Se repite la preparación del catalizador del

1 Ejemplo 2, excepto que se utilizan como soporte bolitas de
catalizador de craqueo de sílice-alúmina de aproximadamen-
te 4,0 a 3,36 mm de tamaño, que tienen una superficie espe-
cífica de aproximadamente $142 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros
5 de agua de aproximadamente 50%. En el ensayo de desgaste
por frotamiento, las bolitas (3 scp-10) tienen una pérdida
de peso de aproximadamente 2,7%.

Ejemplo 5

10 Se repite la preparación del catalizador del Ejem-
plo 2, excepto que la temperatura final de calcinación es
600°C. En el ensayo de desgaste por frotamiento, las esfe-
ras (3 scp-8) tienen una pérdida de peso de 0,83%. La cal-
cincación a 600°C en este Ejemplo hizo que mejorara evidente-
15 mente la resistencia de las bolitas al desgaste por frota-
miento.

Ejemplo 6

20 Se prepara una composición de dióxido de cerio-
-alúmina que contiene metales del grupo del platino por mez-
cla de 2000 gramos de polvo activado de 5% CeO_2 -95% Al_2O_3
(superficie específica aproximadamente $128 \text{ m}^2/\text{g}$) con 1375
 cm^3 de una solución acuosa que contiene platino obtenida
por adición de cantidad suficiente de agua desionizada a
25 35,385 g de solución de ácido cloroplatínico que contiene
14,154 g de platino, para dar 1375 cm^3 . La composición re-
sultante se mezcla con una solución de nitrato de rodio ob-
tenida por dilución de 7,8026 g de una solución de nitrato
de rodio (1,4154 g Rh) para dar un volumen total de 125 cm^3 ,
30 y esencialmente la totalidad de los líquidos son absorbidos

1 por los sólidos. El polvo resultante tiene 90% en tamaños de partícula menores de 40 micras, y principalmente los tamaños de las partículas son mayores de 20 micras aproximadamente.

5 Un tercio del polvo que contiene platino y rodio se mezcla con 35,1 g de polvo de óxido de níquel. La mezcla se muele en molino de bolas junto con 100 ml de ácido acético, 25 ml de ácido nítrico y 400 ml de agua. La molienda en el molino de bolas reduce los tamaños de partícula de la mezcla de tal modo que el 90% es menor de 10 micras. 64 gramos de la mezcla molida en el molino de bolas se diluyen con 126 ml de agua. La mezcla diluida se pulveriza sobre 250 g de esferas de alúmina activada de aproximadamente 4,0 a 2,38 mm de tamaño, que tienen una superficie específica de aproximadamente 120 m²/g. Durante el revestimiento, las esferas están dispuestas como un lecho que cae en cascada en un recipiente rotativo. Las esferas revestidas se secan a 110°C y se calcinan a 600°C durante 15 minutos para dar un catalizador polifuncional (39 scp).

20 Los catalizadores de los Ejemplos anteriores pueden ensayarse en lo referente a actividad de oxidación y reducción utilizando un gas de escape sintético de motor de automóvil que contiene, por ejemplo, 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, 2000 partes por millón de NO y el resto de nitrógeno (todas estas cantidades están expresadas sobre una base de volumen). El gas de escape sintético se hace pasar en contacto con el catalizador para una serie de relaciones de aire a combustible (A/F), típicamente a veloci-

25

30

1 -dad espacial horaria en volumen (VHSV) de 100000 y tempe-
 5 raturas de entrada de aproximadamente 500°C y 650°C. Después
 de utilizar el catalizador durante 4 horas a 900°C para
 convertir la alimentación utilizando una relación aire-ali-
 5 mentación aproximadamente estequiométrica, se determinan
 las conversiones correspondientes al monóxido de carbono,
 el NO y los hidrocarburos, así como el porcentaje de NH₃
 producido a partir del NO, para diversas relaciones A/F.
 Por ejemplo, con respecto al catalizador del Ejemplo 1,
 10 se obtienen los resultados siguientes:

TABLA 1

Opera- ción Número	Temperatura de entrada, °C	<u>Porcentaje de Conversión</u>				Porcentaje de NH ₃ a partir de NO
		<u>A/F</u>	<u>NO</u>	<u>CO</u>	<u>HC</u>	
15 160	500	14,2	95	52	85	99 26
		14,5	97	86	96	
		14,6	85	98	100	
		14,7	54	98	97	
		14,9	21	98	95	
20 161	650	14,2	88	50	90	87 8
		14,5	98	94	99	
		14,6	44	98	100	
		14,7	20	98	100	
		14,9	0	98	100	

25 Los catalizadores anteriormente descritos, y los
 métodos para su fabricación, de acuerdo con esta invención,
 se refieren a composiciones que contienen uno o más compo-
 nentes catalíticamente activadores de metales del grupo del
 platino y metales base y un soporte de alúmina en un cata-
 30 lizador que tiene un soporte macroscópico constituido por

1 -partículas. Otros componentes tales como componentes metá-
licos catalíticamente activadores, soportes de óxidos re-
fractarios, estabilizadores, etcétera, pueden añadirse a
5 los catalizadores por diversos procedimientos, y la aconse-
jabilidad de hacerlo así puede depender de varias consi-
deraciones, por ejemplo, del coste de fabricación, o de la
naturaleza, características de comportamiento u otras pro-
piedades del catalizador deseado para uso en una situación
dada.

10

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30

1ª.- Un método de fabricación de una composición catalítica que tiene un material catalíticamente activador sobre un soporte constituido por partículas, sólido y de tamaño macroscópico, comprendiendo dicho material catalíticamente activador un componente que contiene uno o más miembros catalíticamente activadores seleccionados del grupo constituido por metales base que tienen un número atómico de 25 a 28 y renio, un componente metálico del grupo del platino catalíticamente activador, y un componente de soporte de alúmina, método que comprende las etapas de formar en un medio gaseoso partículas dispersadas de una mezcla que contiene líquido y un componente de soporte de alúmina sólido finamente dividido, y poner en contacto las partículas dispersadas, y las partículas del soporte sólido de tamaño macroscópico que tienen una superficie específica de al menos aproximadamente 50 metros cuadrados por gramo, para depositar un componente de soporte de alúmina sobre dicho soporte, y secar las partículas de soporte resultantes revestidas con dicho componente de soporte de alúmina.

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación

1. ción 1ª, en el que al menos un componente metálico del grupo del platino o componente de metal base se encuentra en dicha mezcla dispersada cuando la misma se pone en contacto con dicho soporte de tamaño macroscópico.

5 3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª en el que el metal del grupo del platino comprende uno o ambos de platino y paladio, y uno o más de rodio, rutenio e iridio.

10 4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3ª en el que el platino comprende la cantidad principal del metal del grupo del platino.

15 5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4ª en el que dicho metal del grupo del platino comprende platino y rodio y dicho componente de metal base comprende uno o más componentes de óxido de níquel, cobalto y manganeso.

20 6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que dichas partículas dispersadas contienen componentes de metal del grupo del platino y componentes de metal base y las últimas se encuentran en forma sólida finamente dividida.

25 7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dichas partículas de soporte están dispuestas en forma de un lecho compacto cuando se ponen en contacto con dichas partículas dispersadas.

30 8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho soporte constituido por partículas es un soporte de alúmina activada, sólido, estando dichos miembros catalíticamente activadores seleccionados de dicho de metales de base, que comprenden uno o más compo-

1 nentes de óxido de níquel, cobalto y manganeso, el platino
 es el constituyente principal de dicho componente metálico
 del grupo del platino, dichas partículas dispersadas de
 una mezcla que contiene líquido y un componente de soporte
 5 de alúmina sólido comprenden una mezcla acuosa dispersada
 en aire, y dichas partículas de soporte sólido tienen una
 superficie específica de al menos aproximadamente 75 me-
 tros cuadrados por gramo y están en un lecho compacto mien-
 tras que están siendo puestas en contacto con dichas par-
 10 tículas dispersadas.

9^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación
 8^a, en el que dichas partículas dispersadas constituyen
 una mezcla acuosa pulverizada en la que dicho componente
 de metal base se encuentra en forma sólida finamente divi-
 15 dida.

10^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación
 9^a, en el que dicho metal del grupo del platino comprende
 uno o ambos de platino y paladio, y uno o más de rodio,
 20 rutenio e iridio.

11^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación
 10^a, en el que dicho metal del grupo del platino comprende
 rodio y platino.

12^a.- Un método de fabricación de una composi-
 ción catalítica.

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

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

Madrid, 16. MAY 1979
 P.A.

Fernando de Elzaburu
 Per. Poder.

30

ACH/JL
 16.5.79