

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



Se inscribe en el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta,

ES 31

NUMERO	474.246
FECHA DE PRESENTACION	16-10-1978

A1

20 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

ESPAÑA

A1 474246 790501 F01N 3/15

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
757.145	6-1-1977	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	Div. No.465.812

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR GASES DE ESCAPE DE COMBUSTION"

71 SOLICITANTE (S)

ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION (Case 76-75 Div.)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

72 INVENTOR (ES)

Carl D. Keith, John J. Mooney, Robert E. Kensón y Daniel L. Bair

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.228)

La presente invención se refiere a composiciones catalíticas de tamaño grande adecuadas para favorecer reacciones químicas, y a métodos para preparar tales catalizadores. Más particularmente, la invención se refiere a composiciones de tamaño grande que tienen buena actividad catalítica y una mayor resistencia al envenenamiento por materiales extraños tales como plomo, zinc, otros metales, azufre o fósforo, con los que los catalizadores pueden entrar en contacto durante su uso. Combatir los efectos de envenenamiento del plomo y/o el fósforo es de particular importancia. Los catalizadores contienen uno o más componentes de metal activadores catalíticamente activos, combinados con un soporte de óxido refractario, de elevada superficie específica, situado sobre un material sólido relativamente inactivo desde un punto de vista catalítico, especialmente un vehículo monolítico que puede estar en forma alveolar u otra forma. Se ha encontrado en la invención que la adición de una disolución acuosa de un precursor de alúmina a los catalizadores de tamaño grande proporciona una protección contra tal envenenamiento, sin reducir indebidamente la actividad u otras características deseables de los catalizadores. Preferiblemente, el componente de metal activador de los catalizadores contiene uno o más de los metales del grupo del platino.

Las composiciones catalíticas de la presente invención pueden emplearse para activar reacciones químicas, particularmente reacciones de oxidación y reducción, para la reducción de humos, colores u olores, o por otras razones. Estas reacciones incluyen la oxidación de

5 materiales carbonáceos, por ej. monóxido de carbono, hidrocarburos, compuestos orgánicos que contienen oxígeno, y similares, a dióxido de carbono y agua, que son materiales relativamente inocuos desde un punto de vista de la contaminación del aire. Ventajosamente, las composiciones catalíticas pueden usarse para dar una oxidación esencialmente completa de efluentes gaseosos que contienen componentes combustibles carbonosos quemados o parcialmente quemados, tales como monóxido de carbono, hidrocarburos, 10 o productos intermedios de oxidación compuestos fundamentalmente de carbono, hidrógeno y oxígeno. Los efluentes pueden ser de diversos tipos, tales como escapes de motores de combustión interna, gases de instalaciones industriales, por ej. humos de esmaltado, gases de chimenea de plantas de asfalto, y similares. 15

Las composiciones catalíticas de esta invención pueden usarse también para mejorar otras reacciones tales como reacciones de reducción. Estos sistemas incluyen la reducción de óxidos de nitrógeno que pueden aparecer en, por ejemplo, escapes de motores de combustión interna u otros gases efluentes, tales como gases de cola de fábricas de ácido nítrico. Asimismo, los catalizadores pueden servir para activar reacciones de oxidación y reducción simultáneamente. Dependiendo de los componentes de metales activadores catalíticamente activos en los catalizadores y de sus condiciones de uso, los catalizadores pueden servir para mejorar la oxidación de hidrocarburos a monóxido de carbono, activando al mismo tiempo la reducción de óxidos de nitrógeno, para formar materiales menos nocivos tales como dióxido de carbono, 20 25 30

5 - nitrógeno y agua. Las composiciones de esta invención pueden pues llamarse catalizadores de triple efecto para tratar gases que contienen hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno, como es el caso de los gases de escape de motores de combustión interna, para reducir la contaminación de la atmósfera. La simultánea reducción de óxidos de nitrógeno y oxidación de hidrocarburos y monóxido de carbono puede efectuarse usando, por ejemplo, mezclas gaseosas que tienen una relación sustancialmente estequiométrica de oxígeno molecular y combustible con base en una conversión completa en dióxido de carbono y agua.

10 Un medio de disminuir el contenido de contaminantes atmosféricos en los gases de escape es por medio de su contacto con catalizadores que contienen un componente de metal activador, catalíticamente activo, especialmente un componente de metal del grupo del platino. Los catalizadores se colocan usualmente en la conducción procedente de la fuente de gases de escape, y sirven para activar la reacción entre los constituyentes contaminantes de los gases y el oxígeno o hidrógeno, para convertir los gases en materiales menos nocivos. Por ejemplo, los componentes del combustible no quemados o parcialmente quemados de los gases de escape de motores pueden hacerse reaccionar con oxígeno libre, derivado o bien de un funcionamiento pobre en combustible de la zona de combustión o de un suministro de aire exterior u otro suministro de oxígeno. En cualquier caso, la provisión de los catalizadores implica de hecho un coste considerable. Los catalizadores contienen generalmen

15

20

25

30

te muy pequeñas cantidades de uno o más componentes metálicos catalíticamente activos que son susceptibles de envenenamiento o desactivación de su actividad catalítica por contacto con materiales tales como plomo, zinc, otros metales, azufre, fósforo y otras sustancias que están presentes en los gases de escape u otros, con los que los catalizadores se ponen en contacto durante largos periodos de uso a temperaturas elevadas. El envenenamiento destruye, o reduce de modo importante, el periodo de vida útil de los catalizadores, que, para ser económicamente prácticos y emplearse de otros modos convenientemente, tiene que usarse con éxito durante tiempos prolongados. Por ejemplo, es muy de desear, si no es un requerimiento, que los catalizadores que traten los escapes de los automóviles funcionen satisfactoriamente durante el menos 80.000 km. de recorrido del vehículo.

El envenenamiento de la actividad de los catalizadores puede deberse, por ejemplo, a materiales que contienen azufre que es un componente natural de muchos combustibles de hidrocarburos. Otras fuentes de venenos del catalizador son los aditivos de los combustibles tales como el plomo en los materiales mejoradores del índice de octano que se añaden a la gasolina, por ejemplo tetraetil- o tetrametil-plomo. Aunque en los Estados Unidos hay limitaciones sobre la cantidad de plomo que puede añadirse a las gasolinas, incluso las cantidades pequeñas de plomo permitidas, o presentes de diversas fuentes contaminantes, pueden causar un envenenamiento indebido de los catalizadores durante largos periodos de uso. Igualmente, otros aditivos de los combustibles, tales co-

5
10
mo los que contienen fósforo, pueden causar envenenamiento de los catalizadores cuando los gases de escape derivados de la oxidación del combustible se ponen en contacto con los catalizadores. Los aceites lubricantes de motores pueden ser una fuente de venenos para los catalizadores, tales como el zinc, fósforo o los sulfatos que finalmente pueden aparecer en los gases de escape. Así pues, para que sean satisfactorios, los catalizadores han de ser adecuadamente resistentes a los efectos perjudiciales de éstos y otros venenos.

15
20
25
30
Por medio de la presente invención se proporcionan catalizadores de tamaño grande que tienen buena actividad y estabilidad catalítica, y una mayor resistencia al envenenamiento por materiales tales como plomo, zinc, otros metales, azufre o fósforo, con los que los catalizadores se ponen en contacto durante su uso, por ejemplo como se ha descrito antes. Los catalizadores de tamaño grande contienen una cantidad catalíticamente eficaz de uno o más componentes metálicos catalíticamente activadores, combinados con un soporte de óxido refractario catalíticamente activo, de alta superficie específica, situado sobre un material sólido relativamente inactivo desde el punto de vista catalítico, que es preferiblemente un vehículo monolítico que tiene una pluralidad de canales de flujo a su través. Según la invención, los catalizadores de tamaño grande tienen una disolución acuosa de un precursor de alúmina aplicada a sus superficies, para proporcionar protección contra los efectos de envenenamiento de diversos materiales. La cantidad del precursor de alúmina aplicado a la superficie es suficiente

para aumentar la resistencia de los catalizadores al enve-
namiento por uno o más materiales tales como el plomo,
zinc, otros metales, azufre, fósforo y similares. Frecuen-
temente, el precursor de alúmina aplicado a la superfi-
cie comprende una cantidad pequeña, por ejemplo de alre-
5 dedor de 0,5 a 20% (basado en Al_2O_3) del peso total del
catalizador, y preferiblemente esta cantidad es de alrede-
dor de 2 a 10 por ciento. Al parecer, el precursor de
alúmina aplicado a la superficie actúa, cuando se convier-
10 te en alúmina, como sumidero o colector de los venenos
de los catalizadores, para evitar que reaccionen indebi-
damente con el componente de metal catalíticamente acti-
vador, pero sin que la actividad del catalizador se per-
judique en grado indebido, o sin que se perjudique en ab-
15 soluta.

Las composiciones de esta invención se pre-
paran poniendo en contacto el vehículo relativamente inac-
tivo de tamaño grande, que lleva el material de soporte
con elevada superficie de metal activador, catalíticamen-
20 te activo, preferiblemente después de su secado o calci-
nación, con una disolución acuosa de un precursor de alú-
mina. Tales disoluciones tienden a penetrar en el mate-
rial de soporte de metal activador de alta superficie es-
pecífica, de modo que aparentemente el precursor llegue
25 a distribuirse de modo bastante uniforme en al menos la
porción periférica de tal material. Sin embargo, puede
quedar aún una concentración superior del precursor cer-
ca de las superficies exteriores del material de soporte
de alta superficie específica de metal activador. Los
30 precursores pueden ser, por ejemplo componentes descom-

ponibles de aluminio solubles en agua, tales como sales, complejos u otros compuestos de aluminio, o materiales que contienen aluminio, que pueden disolverse en un medio acuoso para su aplicación al catalizador. El componente de aluminio generalmente contiene oxígeno. La concentración de estas disoluciones puede variar considerablemente y puede depender de diversos factores tales como la cantidad del componente de aluminio que hay que depositar y las propiedades absorbentes del material que se esté tratando, pero generalmente las disoluciones pueden estar saturadas en más del 50%, y preferiblemente están saturadas de modo sustancialmente completo para limitar la cantidad de agua añadida a la composición. Los precursores pueden transformarse en alúmina, y se prefiere que los precursores sean tales que esta conversión pueda efectuarse por descomposición durante el secado o la calcinación a temperaturas elevadas, que no sean tal altas que afecten de modo perjudicial al catalizador. La conversión del precursor puede tener lugar mientras el catalizador se está usando. Un precursor preferido es el sulfato de aluminio, que puede convertirse en alúmina durante el uso del catalizador a temperaturas elevadas. Cuando esto ocurre mientras el catalizador se emplea en contacto con gases que contienen componentes de plomo, el sulfato presente puede combinarse con el plomo para formar sulfato de plomo, y evitar o reducir así el envenenamiento por plomo del componente metálico activador del catalizador.

La disolución del precursor de alúmina puede contener pequeñas cantidades de otros componentes, tales como precursores de óxidos de las tierras raras, por

ej. óxido de cerio, sílice y similares, y preferiblemen-
te tales precursores se disuelven en la disolución. El
precursor de alúmina es preferiblemente una cantidad prin-
cipal del material aplicado a la superficie sobre una base
5 no acuosa. Lo más deseable es que la cantidad del precur-
sor de alúmina sea al menos de alrededor de 75% del peso
total en una base no acuosa. Si se añaden otros ingredien-
tes al catalizador después del precursor de alúmina apli-
cado a la superficie, se prefiere que sean esencialmente
10 componentes metálicos activadores catalíticamente activos
libres, por ej. metales del grupo del platino, u otros
activadores, de actividad catalítica sustancialmente ma-
yor que el componente de alúmina catalíticamente activo
derivado de la disolución de precursor aplicado a la su-
perficie.
15

En la preparación de las composiciones de
esta invención, el material compuesto catalítico de tama-
ño grande que contiene el componente de metal activador
catalíticamente activo y el soporte de alta superficie
20 específica sobre el vehículo relativamente inerte, se se-
ca usualmente, y preferiblemente se calcina, por ejemplo
a temperaturas de al menos alrededor de 250°C, antes del
contacto con la disolución de precursor de alúmina. Des-
pués de la aplicación de la disolución de precursor, el
25 material compuesto catalítico se calcina preferiblemente
a temperaturas de al menos alrededor de 250°C, y tal cal-
cinación puede tener lugar durante el uso del cataliza-
dor. La calcinación sirve aparentemente para convertir
el precursor de alúmina en una alúmina catalíticamente
30 activa de, por ejemplo, los tipos descritos aquí para

uso como soporte de óxido refractario de los catalizadores.

El componente de metal activador catalíticamente activo de los catalizadores de esta invención puede comprender uno o más metales que pueden estar en forma elemental o combinada, como en el caso de aleaciones, sales, óxidos y similares. Los metales son en general los metales pesados o de transición de los Grupos III a VIII que tienen un peso atómico de al menos alrededor de 45. Los metales incluyen, por ejemplo, los metales del grupo del hierro, hierro, níquel y cobalto; los metales de los Grupos VB y VIB. por ej. vanadio, cromo, molibdeno y wolframio; cobre; zinc; manganeso; renio, y combinaciones de tales metales. Los metales preciosos pueden estar también en los catalizadores como componentes catalíticamente activos, y se prefiere especialmente que haya presente uno o más metales del grupo del platino. La cantidad de metal activador es generalmente una porción pequeña del material catalítico compuesto, y tal cantidad es suficiente para dar un efecto catalíticamente activador deseado durante el uso del catalizador. Tales cantidades pueden depender de la elección de metal y del uso a que se destine el catalizador, y las cantidades son generalmente de al menos alrededor de 0,01% en peso del catalizador. Estas cantidades pueden ser de hasta alrededor de 30 ó 40% o más, y preferiblemente las cantidades son de alrededor de 0,1 a 20%. En el caso de metales de base o metales no preciosos, las cantidades son frecuentemente de al menos alrededor del 1% del catalizador.

En los catalizadores preferidos de esta

invención, el metal del grupo del platino está presente en el componente activador catalíticamente activo en una cantidad suficiente para dar composiciones que tienen actividad catalítica significativamente mayor gracias al

5 componente de metal del grupo del platino. Los metales del grupo del platino útiles incluyen, por ejemplo, el platino, rutenio, paladio, iridio y rodio, y las mezclas o aleaciones de tales metales, por ej. platino-paladio, platino-rodio, platino-paladio-rodio, pueden servir como

10 componente de metal del grupo del platino de los catalizadores. La cantidad de metal del grupo del platino es una parte pequeña del catalizador, y en general no excede sustancialmente de alrededor del 5 por ciento en peso. Por ejemplo, la cantidad puede ser de alrededor de 0,01

15 a 4%, y preferiblemente es de alrededor de 0,03 a 1%. Cuando el componente de metal del grupo del platino de los catalizadores contiene más de uno de tales metales, este componente puede estar compuesto, por ejemplo, de una cantidad principal de platino y una cantidad pequeña

20 de uno o más de los otros metales del grupo del platino, por ej. paladio o rodio, o ambos. Este componente del catalizador puede tener, por ejemplo, alrededor de 55 a 98%

25 en peso de platino, y alrededor de 2 a 45% en peso de metal total del grupo del platino distinto del platino, por ej. de paladio y rodio en total, basado en el total de estos metales. El metal del grupo del platino puede estar presente en los catalizadores en formas elemental

30 o combinada, por ej en forma de una aleación, un óxido, sulfuro, o similar. Las cantidades anteriores de los metales catalíticamente activadores, tanto si son metales

de base como metales preciosos, se indican con base en los metales, independientemente de su forma.

Los catalizadores preferidos de esta invención que contienen metales del grupo del platino pueden contener el componente de metal del grupo del platino descrito antes y uno o más componentes de metales de base. Tales catalizadores pueden ser particularmente útiles en sistemas en los que se desea efectuar una oxidación y una reducción simultáneamente, por ejemplo para reducir óxidos de nitrógeno, oxidando al mismo tiempo el monóxido de carbono y los hidrocarburos que pueda haber presentes en el sistema de reacción. El componente de metal de base puede seleccionarse de los descritos anteriormente, y puede contener particularmente un metal del grupo del hierro tal como níquel, por ejemplo, en forma de óxido. La cantidad de metal del grupo de platino presente puede ser como se ha indicado antes, mientras que el metal de base está presente frecuentemente en el catalizador en una cantidad mayor que el metal del grupo del platino, es decir al menos alrededor del 0,5% en peso, y hasta alrededor del 20% en peso o más, con base en el óxido. En tales catalizadores, la relación en peso de metal de base, en forma de óxido, a metal del grupo del platino, es generalmente de al menos alrededor de 2:1, preferiblemente al menos alrededor de 5:1, y preferiblemente los catalizadores contienen más de un metal del grupo platino, particularmente platino más uno o más metales del grupo distintos de platino, por ejemplo paladio o rodio o ambos, en las cantidades indicadas antes.

El soporte de alta superficie con el que

se combina el componente de metal activador catalíticamente activo en los catalizadores de esta invención se compone de uno o más óxidos refractarios. Estos óxidos incluyen, por ejemplo, sílice y óxidos de metales, tales como alúmina, incluyendo formas de óxidos mixtos tales como sílice-alúmina, aluminosilicatos que pueden ser amorfos o cristalinos, alúmina-óxido de circonio, alúmina-óxido de cromo, alúmina-óxido de cerio, y similares. Preferiblemente, el soporte se compone principalmente de alúmina, que especialmente incluye los miembros de la familia de alúmina gamma o activada, tales como alúminas gamma y eta, y, si está presente, una cantidad pequeña de otro óxido refractario, por ej. alrededor de 1 a 20 por ciento en peso. Los materiales de soporte que están mezclados con el componente de metal activador catalíticamente activo de los catalizadores de esta invención se citan frecuentemente como soportes en forma catalíticamente activa, pero tal actividad es de bajo orden comparada con la de los componentes de metal activador catalíticamente activos. Los soportes de alta superficie específica comprenden generalmente una cantidad principal del peso combinado del soporte y metal activador catalíticamente activo. La superficie específica del soporte es relativamente alta, usualmente de al menos alrededor de 25 metros cuadrados por gramo, determinada por el método BET, y preferiblemente de al menos alrededor de 100 metros cuadrados por gramo.

Los catalizadores de esta invención a los que se aplica la disolución de precursor de alúmina para dar la resistencia deseada al efecto de los materiales

que de otro modo envenenarían a los catalizadores en mayor grado, están en forma de tamaño grande. En general, los catalizadores de tamaño grande tienen una dimensión mínima de al menos alrededor de 1,6 mm., y frecuentemente al menos una, o todas las dimensiones, son de al menos alrededor de 3,2 mm. Los catalizadores pueden estar en forma de partículas, tales como esferas, cubos, nódulos alargados o similares. pero preferiblemente están en forma de estructuras monolíticas o unitarias que tienen una pluralidad de pasos de flujo gaseoso a través de un sólo fragmento del catalizador.

Los catalizadores de la invención tienen un componente de vehículo que relativamente es catalíticamente inerte comparado con el soporte de alta superficie específica, y el vehículo es, en general, de superficie específica total considerablemente inferior a la del soporte que se aplica. Así, el vehículo puede tener una superficie específica total de menos de alrededor de 5 ó 10 metros cuadrados por gramo, y más frecuentemente menos de alrededor de 1 metro cuadrado por gramo, determinada por el método BET. El vehículo puede estar en forma de partícula de tamaño grande antes de añadir los materiales más activos catalíticamente, y preferiblemente el vehículo está en forma monolítica, por ej en una configuración alveolar. El material de soporte de alta superficie específica se distribuye generalmente en forma de un recubrimiento sobre la mayoría, si no la totalidad, de la superficie del vehículo, y usualmente el material de soporte de alta superficie específica está presente en los catalizadores en una cantidad pequeña basada en el

peso del catalizador, por ejemplo alrededor de 5 a 35, y preferiblemente alrededor de 10 a 30, por ciento en peso. El vehículo constituye generalmente la cantidad principal del catalizador.

5

10

15

20

25

30

Los vehículos relativamente inertes de los catalizadores de esta invención pueden estar hechos de uno o más de una variedad de materiales, pero preferiblemente se componen fundamentalmente de uno o más óxidos refractarios u otros materiales cerámicos o metales. Los vehículos preferidos se componen de cordierita, cordierita-alúmina alfa, nitruro de silicio, mullita zirconítica, es podumen (silicato de litio y aluminio), alúmina-sílice-óxido de magnesio o silicato de zirconio. Son ejemplos de otros materiales cerámicos refractarios utilizables como vehículo en lugar de los materiales preferidos la silimanita, los silicatos de magnesio, el zircón, la patalita, la alúmina alfa y los aluminosilicatos. Aunque el vehículo puede ser de cerámica vítrea, preferiblemente no está vitrificado y puede estar en forma esencialmente cristalina en su totalidad, y significado por la ausencia de cantidades importantes de matrices vítreas o amorfas, por ejemplo del tipo que se encuentra en materiales de porcelana. Además, la estructura puede tener una porosidad accesible considerable, contrariamente a la porcelana sustancialmente no porosa utilizada para aplicaciones eléctricas, por ejemplo en bujías, que se caracteriza por tener relativamente poca porosidad accesible. Así pues, la estructura del vehículo puede tener un volumen de poros para agua de al menos alrededor del 10 por ciento en peso. Tales vehículos se describen, por ejemplo, en la paten

te de los EE.UU. nº 3.565.830, que se incorpora aquí como referencia.

5 Los vehículos monolíticos de los catalizadores de esta invención son del tipo que tiene una pluralidad de pasos a través de una pieza aislada del vehículo. Los pasos o canales están abiertos al paso del fluido y no están bloqueados ni herméticamente cerrados para el paso de fluido desde una entrada a una salida separada, y, por consiguiente, los pasos no son simplemente poros superficiales. Los pasos son generalmente más bien grandes comparados con el tamaño de los poros superficiales, para que los fluidos que atraviesan los pasos no estén sometidos a una excesiva pérdida de carga. Los vehículos monolíticos del catalizador tienen una estructura básica, unitaria, de tamaño grande, con una dimensión en corte transversal mínima generalmente perpendicular a la dirección de circulación del fluido a su través, de, por ejemplo, al menos alrededor de 2 centímetros, por ej en forma alveolar, y tienen longitudes de los pasos del flujo de al menos alrededor de 5 centímetros, y preferiblemente al menos alrededor de 10 centímetros.

15 Los pasos de flujo del vehículo monolítico pueden ser canales de pared delgada que dan una cantidad relativamente alta de superficie específica. Los canales pueden ser de una o más de una variedad de formas y tamaños en corte transversal. Los canales pueden tener un corte transversal de formas, por ejemplo, triángulo, trapecoide, rectángulo, polígono de más de cuatro lados, cuadrado, sinusoidal, ovalada o circular, de modo que las secciones del vehículo representen una configuración que se

25

30

repite que puede describirse como una estructura alveolar, ondulada o en retículo. Las paredes de los canales celulares son generalmente de un espesor correspondiente al necesario para dar un cuerpo unitario suficientemente resistente, y el espesor se encuentra frecuentemente en el intervalo de alrededor de 51 a 635 milésimas de milímetro (0,051 a 0,635 mm). Con este espesor de pared, las estructuras pueden contener de alrededor de 15,5 a 387 o más aberturas de entrada de gas de los canales de paso por centímetro cuadrado de sección perpendicular, y un número correspondiente de canales de paso de gas, preferiblemente alrededor de 24 a 79 entradas de gas y canales de paso por centímetro cuadrado. El área abierta de la sección perpendicular puede ser de más de alrededor del 60% del área total.

Los catalizadores de esta invención pueden prepararse por varios procedimientos adecuados. El componente de metal activador catalíticamente activo puede combinarse con el soporte de alta superficie específica en forma de tamaño grande sobre el vehículo, o en forma finamente dividida, depositándose después la mezcla sobre el vehículo. El componente de metal activador catalíticamente activo puede añadirse en forma de disolución, por ej. ácido cloroplatínico, y secarse el material compuesto. El componente de metal activador catalíticamente activo puede fijarse sobre el soporte de alta superficie específica, por ej. por tratamiento con sulfuro de hidrógeno o por otros medios, y después de fijarlo el componente de metal activador catalíticamente activo, puede estar en forma insoluble en agua. Durante la preparación

o el uso posterior de los catalizadores, el componente de metal activador catalíticamente activo puede convertirse en forma elemental por tratamiento con gas que contiene hidrógeno. En general, el componente de metal activador catalíticamente activo que forma parte del material compuesto y el soporte de alta superficie específica sobre el vehículo, se secarán o calcinarán antes de añadir la disolución de precursor de alúmina aplicado a la superficie, y preferiblemente el material compuesto se calienta antes de la adición del precursor de alúmina aplicado a la superficie. La calcinación puede efectuarse a temperaturas elevadas, por ej. del orden de al menos alrededor de 250°C, y preferiblemente al menos alrededor de 475°C, pero no tal alta que destruya la alta superficie específica del soporte. Una vez añadida la disolución de precursor de alúmina aplicada a la superficie, los catalizadores pueden secarse, y preferiblemente se calcinan a temperaturas de al menos alrededor de 250°C., pero no tan altas que destruyan indebidamente la superficie específica de la alúmina formada a partir del precursor.

Como se ha dicho anteriormente, los catalizadores de la presente invención pueden emplearse para activar la oxidación o la reducción de varios materiales químicos de alimentación a procesos o efluentes de salida, como se han indicado antes. Aunque tales reacciones pueden ocurrir a temperaturas relativamente bajas, frecuentemente se efectúan a temperaturas elevadas de, por ejemplo, al menos alrededor de 150°C, y preferiblemente alrededor de 200 a 900°C, y generalmente con los reactivos en fase de vapor. Los materiales que son objeto

de oxidación contienen generalmente carbono, y por lo tanto pueden llamarse carbonáceos, tanto si son de naturaleza orgánica como inorgánica. Los catalizadores son útiles, pues, para activar, por ejemplo, la oxidación de hidrocarburos, componentes orgánicos que contienen oxígeno, monóxido de carbono, y la reducción de óxidos de nitrógeno. Estos tipos de materiales pueden estar presentes en los gases de escape de la combustión de combustibles carbonáceos, y los catalizadores de la presente invención son útiles para activar la oxidación o reducción de los materiales de tales efluentes. Los escapes de motores de combustión interna que funcionan con combustibles de hidrocarburos, así como otros gases residuales, pueden oxidarse por contacto con el catalizador y oxígeno molecular, que puede estar presente en la corriente de gases como parte del efluente, o puede añadirse en forma de aire u otra forma deseada que tenga una mayor o menor concentración de oxígeno. Los productos de la oxidación contienen una mayor relación en peso de oxígeno a carbono que en el material de alimentación sometido a oxidación. Muchos de tales sistemas de reacción son conocidos en la técnica.

La presente invención se ilustrará además por medio de los ejemplos siguientes. Todas las partes y los tantos por ciento son en peso, si no se indica otra cosa.

EJEMPLO I

Se prepara una suspensión acuosa estabilizada de $CeO_2 \cdot Al_2O_3$ disolviendo 336 gramos de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

en 1188 ml de H_2O dando un volumen final de disolución de alrededor de 1390 ml. Se añaden 1200 gramos de Al_2O_3 activada en polvo, con agitación, a la disolución, que se seca con agitación constante, se lleva a una estufa de se-
5 cado a $110^{\circ}C$, y se seca durante 17 horas. Los sólidos se-
cos se molturan hasta un tamaño de malla de menos de 373 micras y se calcinan a $1100^{\circ}C$ durante 1 hora. 1000 gramos de este polvo calcinado se mezclan con 1000 ml de H_2O y 20,1 ml de HNO_3 conc., y se molturan en molino de bolas
10 durante 17 horas a 68 RPM en una cubeta de molino de 3,8 litros U.S. Stoneware. 1000 partes de la pasta resultante se diluyen con una disolución de 3,3 partes de HNO_3 conc. y 333 partes de H_2O . Un panel alveolar de 49 centímetros cúbicos de cordierita, que tiene alrededor de 39
15 pasos de gas paralelos por centímetro cuadrado de sección perpendicular, se sumerge en esta suspensión diluida, se sopla con aire, se seca a $110^{\circ}C$ durante 2 horas, y se cal-
cina a $500^{\circ}C$ durante 2 horas. Alrededor del 15% en peso del óxido de cerio y la alúmina total se adhiere al panel
20 alveolar, proporción con relación al peso de este último. Se deposita platino sobre el panel alveolar recubierto de óxido de cerio y alúmina por inmersión en 500 ml de H_2PtCl_6 acuoso (que contiene 2,41 g de Pt) durante 30 minutos, y después se trata con H_2S durante 20 minutos. Des-
25 pués de lavarlo hasta estar exento de cloruros y secarlo, el panel alveolar se calienta en una atmósfera de aire durante alrededor de 1 hora hasta alcanzar $500^{\circ}C$, y después se mantiene a $500^{\circ}C$ durante 2 horas.

EJEMPLO II

30

Puede prepararse una composición de la pre-

sente invención poniendo en contacto el catalizador calcinado que contiene platino preparado esencialmente como se ha descrito en el Ejemplo I, con una disolución acuosa saturada con sulfato de aluminio. El sulfato de aluminio puede añadirse al catalizador que contiene platino sumergiendo este último en la disolución de sulfato de aluminio. El panal alveolar se retira después de la disolución y se sopla con aire. El material resultante se seca después a 110°C durante 2 horas y se calcina a 500°C durante 2 horas. Si es necesario, el procedimiento de inmersión, soplado, secado y calcinación puede repetirse hasta que se añada la cantidad deseada de alúmina al catalizador de panal alveolar-CeO₂.Al₂O₃-platino.

EJEMPLO III

Un catalizador del Ejemplo II (Catalizador A) se sometió a ensayo para observar su resistencia al envenenamiento por plomo, y el rendimiento del catalizador se comparó con el de un catalizador similar (Catalizador B), pero este último catalizador no tenía una disolución de sulfato de aluminio aplicada al material compuesto de panal alveolar-CeO₂.Al₂O₃-platino. En este ensayo se determina la eficacia del catalizador para oxidar CO e hidrocarburos en los gases de escape de motores de ignición por bujía, por medio de un procedimiento de ensayo tipo usando gasolina "exenta de plomo". El catalizador se usa después en una operación equivalente a 76 litros con gasolina con plomo en un vehículo comercial, tras lo cual se ensaya de nuevo su rendimiento por el procedimiento de ensayo tipo. Los resultados de estos procedimientos de

ensayo se indican en la Tabla I.

TABLA I

Catali- zador	Eficacia de conversión de CO, % [⊛]			Eficacia de conversión de hidrocarburos, % (⊛)		
	km/h en estado de régimen			km/h en estado de régi- men		
	48	64	80	48	64	80
A	99,3	89,5	89,2	82,3	94,6	94,6
B	99,3	88	87,5	82,3	93	90

⊛ % de rendimiento del catalizador antes del envenenamiento con plomo.

Estos ensayos muestran que el Catalizador A de la presente invención, que tenía Al_2O_3 añadida en forma de sulfato de aluminio al catalizador de panal- CeO_2 , Al_2O_3 -platino del modo descrito en el Ejemplo II, muestra una notable mejora en resistencia al envenenamiento por plomo en comparación con el mismo catalizador que no tenía sulfato de aluminio añadido a la superficie del catalizador.

1

REIVINDICACIONES

5

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

10

1ª.- Un procedimiento para tratar gases de escape de combustión que contienen hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno, que comprende hacer pasar dichos gases de escape sobre una composición de catalizador que consta esencialmente de una cantidad catalíticamente eficaz de componente de metal activador catalíticamente activo y soporte de óxido refractario de alta superficie específica sobre un vehículo relativamente inactivo desde un punto de vista catalítico, teniendo dicho catalizador de tamaño grande depositada sobre su superficie una disolución acuosa de un componente de alúmina que es un precursor de alúmina catalíticamente activa, en una cantidad suficiente para aumentar la resistencia del catalizador al envenenamiento por materiales extraños.

15

20

25

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el vehículo comprende una estructura de cerámica que tiene pasos de flujo de fluido a su través.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el precursor de alúmina catalíticamente activa depositado constituye alrededor de 2 a 10% en peso (basado en Al_2O_3) del catalizador.

30

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación

16108

1 2ª, en el que el soporte de óxido refractario comprende
alúmina catalíticamente activa.

5 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación
2ª, en el que el componente de metal activador comprende
un metal del grupo del platino.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,
en el que el soporte de óxido refractario comprende alúmi-
na catalíticamente activa.

10 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación
6ª, en el que el precursor de alúmina catalíticamente acti-
va depositado constituye alrededor de 2 a 10% del peso (ba-
sado en Al_2O_3) del catalizador.

15 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación
7ª, en el que el precursor de alúmina catalíticamente acti-
va depositado comprende sulfato de aluminio.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que el precursor de alúmina catalíticamente acti-
va depositado comprende sulfato de aluminio.

20 10ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR GASES DE
ESCAPE DE COMBUSTION".

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

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

25

Madrid. 13. NOV. 1978

P.A.

Alberto de Eizaburu
For Foster