

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES

11	NUMERO	10	A1
21	474.247		
22	FECHA DE PRESENTACION		
	16-10-1978		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	757.174		6-1-1977		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C10K		Div.No.465.813

54	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR GASES DE ESCAPE QUE CONTIENEN HIDRO-CARBURROS, MONOXIDO DE CARBONO Y OXIDOS DE NITROGENO"

71	SOLICITANTE (N)
	FRIGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION (Case No.74-111 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. Kenson y Daniel L. Bair

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DOM ALBERTO DE MIRABURU MARQUEZ (P.-70.229)

jga

POOR QUALITY

El presente invento se refiere a composiciones catalíticas de tamaño grande adecuadas para acelerar o promover las reacciones químicas, y a métodos para preparar dichos catalizadores. Más particularmente, el invento se refiere a composiciones de tamaño grande que tienen buena actividad catalítica y resistencia creciente al envenenamiento por materiales extraños tales como plomo, zinc, otros metales, azufre o fósforo con los que los catalizadores pueden estar en contacto durante su empleo.

Se refiere particularmente a combatir los efectos de envenenamiento de uno o ambos de plomo y fósforo. Los catalizadores contienen uno o más componentes metálicos aceleradores catalíticamente activos combinados con un soporte óxido refractario de elevada superficie específica, y se ha encontrado que la adición de una mezcla de alúmina-óxido de cerio a los catalizadores de tamaño grande proporciona protección contra dicho envenenamiento sin disminuir indebidamente la actividad u otras características deseables de los catalizadores. Preferiblemente, el componente metálico acelerador de los catalizadores contiene uno o más de los metales del grupo del platino. Los catalizadores pueden tener un vehículo relativamente inactivo desde el punto de vista catalítico, especialmente un vehículo monolítico que puede ser de forma alveolar o de otra forma diferente.

Las composiciones catalíticas del presente invento pueden emplearse para acelerar reacciones químicas, particularmente reacciones de oxidación y reducción, para disminución de humos, color u olor o por otras razones. Estas reacciones incluyen la oxidación de materiales car-

bonosos, por ejemplo, monóxido de carbono, hidrocarburos, compuestos orgánicos que contiene oxígeno y similares, a dióxido de carbono y agua que son materiales relativamente inocuos desde el punto de vista de la contaminación del aire. Ventajosamente, las composiciones catalíticas pueden emplearse para proporcionar una oxidación esencialmente completa de los efluentes gaseosos que contienen componentes de combustible carbonoso no quemados o parcialmente quemados tales como monóxido de carbono, hidrocarburos o productos de oxidación intermedios constituidos principalmente de carbono, hidrógeno y oxígeno. Los efluentes pueden ser de varios tipos tales como gases de escape de motores de combustión interna, gases de instalaciones industriales, por ejemplo, humos de esmaltar, gases de chimenea de instalaciones de asfalto, y similares.

Las composiciones catalíticas de este invento pueden emplearse también para mejorar otras reacciones tales como reacciones de reducción. Estos sistemas incluyen la reducción de óxidos de nitrógeno que pueden aparecer, por ejemplo, gases de escape de motores de combustión interna u otros gases efluentes tales como gases de cola de las instalaciones de ácido nítrico. También, los catalizadores pueden servir para acelerar simultáneamente tanto las reacciones de oxidación como de reducción. Dependiendo de los componentes metálicos aceleradores catalíticamente activos en los catalizadores y de las condiciones de su empleo, los catalizadores pueden servir por lo tanto para mejorar la oxidación de hidrocarburos o monóxidos de carbono, mientras que aceleran la reducción de los óxidos de nitrógeno, a formas de materiales menos nocivos tales

como dióxido de carbono, nitrógeno y agua. Las composiciones de este invento pueden llamarse por tanto catalizadores de tres vías por tratar gases que contienen hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno como en

5 el caso de los gases de escape de motores de combustión interna, para reducir la contaminación de la atmósfera. La reducción simultánea de los óxidos de nitrógeno y la oxidación de los hidrocarburos y monóxido de carbono puede realizarse empleando, por ejemplo, mezclas gaseosas que

10 tengan una relación sustancialmente estequiométrica de oxígeno molecular y combustible basada en la conversión completa a dióxido de carbono y agua.

Un medio de hacer descender el contenido de contaminantes atmosféricos en los gases de escape es por su

15 contacto por catalizadores que contienen un componente metálico acelerador catalíticamente activo, especialmente un componente metálico del grupo del platino. Los catalizadores se colocan generalmente en la tubería que conduce desde la fuente de los gases de escape y sirve para acelerar la reacción entre los constituyentes contaminantes de

20 los gases y el oxígeno o hidrógeno para convertir los gases en materiales menos nocivos. Por ejemplo, los componentes de combustible no quemados o parcialmente quemados en los gases de escape de motores pueden hacerse reaccionar con oxígeno libre, procedente bien de operaciones pobres en combustible de la zona de combustión o de un aire externo u otro suministro de oxígeno. En cualquier caso, el aprovisionamiento de los catalizadores ocasiona un gasto considerable. Los catalizadores contienen generalmente

25 cantidades menores de uno o más componentes metálicos cata

30

líticamente activos que son susceptibles de envenenarse o desactivarse 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 gases con los que los catalizadores entran en contacto durante largos períodos de empleo a temperaturas elevadas. El envenenamiento destruye, o materialmente reduce la duración de la vida útil de los catalizadores, que con el fin de hacerse económicamente factibles y emplearse de otro modo convenientemente, deben emplearse con éxito durante amplios períodos de tiempo. Por ejemplo, es más deseable, si no se requiere, que los catalizadores que tratan gases de escape de automóviles trabajen satisfactoriamente durante al menos 80.500 km de recorrido del vehículo.

El envenenamiento de la actividad de los catalizadores puede ser debido por ejemplo, a materiales que contiene azufre que es un componente que existe naturalmente en muchos combustibles de hidrocarburo. Otras fuentes de venenos de catalizadores son los aditivos de los combustibles tales como plomo en los materiales que mejoran el índice de octano añadidos a la gasolina, por ejemplo, tetraetil-plomo o tetrametil-plomo. Aunque en los Estados Unidos hay restricciones sobre la cantidad de plomo que puede añadirse a las gasolinas, incluso las cantidades pequeñas de plomo permitidas o presentes procedente de diversas fuentes de contaminación, pueden causar un envenenamiento indebido de los catalizadores durante largos períodos de empleo. De modo similar, otros aditivos de combustible tales como los que contienen fósforo pueden conducir a envenena-

miento de catalizador 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 fuentes de venenos de catalizadores, tales como

5 zinc, fósforo o sulfato que pueden aparecer finalmente en los gases de escape. Por lo tanto, para ser satisfactorios los catalizadores deben resistir adecuadamente a los efectos perjudiciales de estos y otros venenos.

Por el presente invento se han proporcionado catalizadores de tamaño grande que tienen buena actividad y

10 estabilidad catalítica, y resistencia creciente al envenenamiento por materiales tales como plomo, zinc, otros metales, azufre o fósforo con los que los catalizadores están en contacto durante su empleo, por ejemplo, como se

15 ha descrito antes. Los catalizadores de tamaño grande contienen una cantidad catalíticamente eficaz de uno o más componentes metálicos catalíticamente aceleradores combinados con un soporte de óxido refractario catalíticamente activo y de elevada superficie específica. De acuerdo con

20 el invento los catalizadores de tamaño grande tienen una mezcla de alúmina-óxido de cerio aplicada a sus superficies para proporcionar protección frente a los efectos de envenenamiento por diversos materiales. La cantidad de la mezcla de alúmina-óxido de cerio aplicada sobre la superficie

25 es suficiente para aumentar la resistencia de los catalizadores al envenenamiento por uno o más materiales tales como plomo, zinc, otros metales, azufre, fósforo y similares. A menudo la mezcla de alúmina-óxido de cerio aplicada sobre la superficie comprende una cantidad menor, es decir alrededor de 0,5 a 20% (en forma de $Al_2O_3-CeO_2$), del peso total

30

del catalizador, y preferiblemente esta cantidad es de alrededor de 2 a 10%. Aparentemente, la mezcla de alúmina-
-óxido de cerio sobre la superficie actúa como un sumidero o trampa para los venenos del catalizador impidiéndoles
5 reaccionar indebidamente con el componente metálico catalíticamente acelerador, pero incluso la actividad del catalizador ni siquiera se ve adversamente afectada.

La mezcla de alúmina-óxido de cerio aplicada sobre la superficie añadida a los catalizadores de este invento contiene alúmina catalíticamente activa o un precursor de alúmina hidratada, como componente esencial. Este
10 componente de alúmina activa es del tipo de elevada superficie específica, por ejemplo, que tiene una superficie específica de al menos alrededor de 25, preferiblemente al menos alrededor de 100, metros cuadrados por gramo según
15 se determina por el método BET, y se denomina generalmente catalíticamente activa. Las alúminas activas incluyen los miembros de la familia alúmina gamma o activada, tal como alúmina gamma y eta, que se distinguen de la alúmina alfa
20 de baja superficie específica y relativamente inactiva. El material aplicado a la superficie puede ser una alúmina calcinada o activada, o una alúmina hidratada que puede convertirse en una alúmina más activa por calcinación, o
25 emplear, a temperaturas elevadas, por ejemplo, estas alúminas más hidratadas que incluyen alúmina hidratada amorfa, alúmina monohidratada, alúmina trihidratada o sus mezclas. Estos materiales de alúmina contendrán cantidades
menores de óxidos de tierras raras, óxido de cerio, generalmente en una cantidad menor. La alúmina es preferiblemente
30 mente una cantidad principal del material aplicado a la

superficie sobre una base sólida. Más deseablemente, la cantidad de alúmina es al menos aproximadamente 75% del peso total de los sólidos. Si se añaden otros ingredientes al catalizador después del componente de alúmina-óxido de cerio aplicado a la superficie, se prefiere que estén esencialmente libres de componentes metálicos aceleradores catalíticamente activos, por ejemplo, metales del grupo del platino, u otros aceleradores, de actividad catalítica sustancialmente mayor que el componente de alúmina-óxido de cerio aplicado sobre la superficie.

Las composiciones de este invento pueden prepararse poniendo en contacto la composición del catalizador del tamaño grande que contiene el componente metálico acelerador catalíticamente activo y el soporte de elevada superficie específica con una suspensión líquida de la alúmina catalíticamente activa, o su precursor de alúmina hidratada, y mezclarse con óxido de cerio, ambos en forma de sólidos finamente divididos, por ejemplo, que tengan tamaños de partícula menores de alrededor de 0,811 mm (20 mallas Tyler). La composición del catalizador se seca generalmente, y preferiblemente se calcina a temperaturas de al menos de alrededor de aproximadamente 250°C, antes del contacto con la suspensión. Las suspensiones contienen a menudo aproximadamente 20 a 70% en peso de sólidos, preferiblemente aproximadamente 30 a 50% en peso. Más deseablemente, la fase líquida esencial de la suspensión es acuosa. Después de la aplicación de la suspensión, la composición catalítica puede secarse o calcinarse, preferiblemente a temperaturas de al menos aproximadamente 250°C, y dicha calcinación puede ocurrir durante el empleo del

catalizador.

El componente metálico acelerador catalíticamente activo de los catalizadores de este invento puede comprender uno o más metales que pueden estar en forma elemental o combinada como en el caso de aleaciones, sales, 5 óxidos y similares. Los metales son generalmente metales pesados o de transición de los grupos III a VIII que tienen un peso atómico de al menos aproximadamente 45. Los metales incluyen, por ejemplo, metales del grupo del hierro, 10 hierro, níquel y cobalto; los metales del grupo VB y VIB, por ejemplo, vanadio, cromo, molibdeno y wolframio; cobre; zinc; manganeso; renio; y combinaciones de dichos metales. También pueden estar los metales preciosos en los catalizadores como componentes catalíticamente activos, y se prefiere que esté presente uno o más metales del grupo 15 del platino. La cantidad de metal acelerador es generalmente una porción menor de la composición catalítica, y la cantidad es suficiente para proporcionar un efecto catalíticamente acelerador deseado durante el empleo del catalizador. Dichas cantidades pueden depender de la elección del 20 metal y del empleo requerido del catalizador, y las cantidades son generalmente de al menos aproximadamente 0,01% en peso del catalizador. Estas cantidades pueden ser de hasta aproximadamente 30 o 40% o más y preferiblemente, 25 las cantidades son de aproximadamente 0,1 a 20%. En el caso de los metales base o no preciosos las cantidades son frecuentemente al menos aproximadamente 1% del catalizador.

En los catalizadores preferidos de este invento, el metal del grupo del platino está presente en el componente 30 acelerador catalíticamente activo en una cantidad

suficiente para proporcionar composiciones que tengan una actividad catalítica significativamente mejorada debido al componente metálico del grupo del platino. Los metales del grupo del platino útiles, incluyen, por ejemplo, platino, rutenio, paladio, iridio y rodio, y mezclas o aleaciones de dichos metales, por ejemplo platino-paladio, platino-rodio, platino-paladio-rodio, pueden servir en el componente metálico del grupo del platino de los catalizadores. La cantidad de metal del grupo del platino es una porción menor del catalizador y generalmente no excederá materialmente de aproximadamente 5% en peso. Por ejemplo, la cantidad puede ser de aproximadamente 0,01 a 4% y es preferiblemente aproximadamente 0,03 a 1%. Cuando el componente metálico del grupo del platino de los catalizadores contiene más de uno de dichos metales, este componente, puede, por ejemplo, estar compuesto por una cantidad principal de platino y una cantidad menor de uno o más de los otros metales del grupo del platino, por ejemplo, uno o ambos de paladio y rodio. Por ejemplo, este componente del catalizador puede tener aproximadamente 55 a 98% en peso de platino y aproximadamente 2 a 45% en peso de un metal del grupo del platino en total, distinto del platino, por ejemplo, paladio y rodio en total, basado en el total de todos estos metales. El metal del grupo del platino puede estar presente en los catalizadores en formas elementales o combinadas, por ejemplo, como una aleación, óxido, sulfuros y similares. Las cantidades anteriores de los metales catalíticamente aceleradores, si son base o metales preciosos, se establecen sobre la base de los metales independientemente de su forma.

Los catalizadores que contienen metales del grupo del platino preferidos de este invento pueden contener tanto componentes metálicos del grupo del platino como se ha descrito antes como uno o más componentes metálicos base. Dichos catalizadores pueden ser particularmente útiles en sistemas en los que se desea realizar tanto simultáneamente oxidación como reducción, por ejemplo, para reducir óxidos de nitrógeno mientras que se oxida monóxido de carbono e hidrocarburos que pueden estar presentes en los sistemas de reacción. El componente metálico base puede seleccionarse de los descritos antes, y puede contener particularmente un metal del grupo del hierro tal como níquel, por ejemplo, en forma de óxido. La cantidad de un metal del grupo del platino presente puede ser como se ha indicado antes, mientras que el metal base está a menudo presente en el catalizador en una cantidad mayor que el metal del grupo del platino, es decir al menos aproximadamente 0,5% en peso y hasta aproximadamente 20% en peso o más sobre una base de óxido. En dichos catalizadores la relación en peso en base de óxido del metal base, al metal del grupo del platino es generalmente de al menos aproximadamente 2:1, preferiblemente al menos aproximadamente 5:1, y preferiblemente los catalizadores contienen más de un metal del grupo del platino, particularmente platino más uno o más de otros metales del grupo del platino, por ejemplo, uno o ambos de paladio y rodio en las cantidades antes indicadas.

El soporte de elevada superficie con el que se combina el componente metálico acelerador catalíticamente activo en los catalizadores de este invento está constituido

de uno o más óxidos refractarios. Estos óxidos incluyen, por ejemplo, sílice y óxidos metálicos 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 está compuesto en un grado mayor de alúmina que incluye especialmente los miembros de la familia de las alúminas gamma o activada, tal como alúminas gamma y eta, y, si están presentes, una cantidad menor de otros óxidos refractarios, por ejemplo, aproximadamente 1 a 20% en peso. De los materiales soporte que están mezclados con el componente metálico acelerador catalíticamente activo en los catalizadores de este invento se dice a menudo que están en forma catalíticamente activa, pero dicha actividad es de bajo orden comparada con la de los componentes metálicos aceleradores catalíticamente activos. Los soportes de elevada superficie específica comprenden generalmente una cantidad principal del peso combinado del soporte y el metal acelerador catalíticamente activo. La superficie específica del soporte es relativamente elevada, generalmente de al menos aproximadamente 25 metros cuadrados por gramo, según se determina por el método BET, preferiblemente al menos aproximadamente 100 metros cuadrados por gramo.

Los catalizadores de este invento a los que se aplica la mezcla de alúmina-óxido de cerio para impartir la resistencia deseada al efecto de los materiales que en venenarían de otra forma los catalizadores en mayor grado, están en forma de tamaño grande. Generalmente, los catali-

zadores de tamaño grande tienen dimensiones mínimas de al menos aproximadamente 1,5 mm, y a menudo al menos una o todas las dimensiones son de al menos aproximadamente 3,1 mm. Los catalizadores pueden estar en forma de partícula tal como esferas, cubos, nódulos (pellets) alargados o similares, pero preferiblemente están en forma de estructuras monolíticas o unitarias que tienen una pluralidad de vías de flujo del gas a través de una única pieza de catalizador.

Los catalizadores del invento pueden tener un componente vehículo que es relativamente inerte desde el punto de vista catalítico comparado con el soporte de elevada superficie específica, y el vehículo es generalmente de una superficie específica total considerablemente inferior a la del soporte que se aplica hasta ahora. Por lo tanto, el vehículo puede tener una superficie específica total menor de aproximadamente 5 o 10 metros cuadrados por gramo, más a menudo menor que aproximadamente un metro cuadrado por gramo, según se determina por el método BET.

El vehículo puede estar en forma de partículas de tamaño grande antes de que se añadan los materiales más catalíticamente activos, y preferiblemente el vehículo está en forma monolítica, por ejemplo, una configuración alveolar.

El material soporte de elevada superficie específica está distribuido generalmente como un revestimiento sobre la mayor parte, si no toda, de la superficie del vehículo, y generalmente el material soporte de elevada superficie específica esta presente en estos catalizadores en una cantidad menor basada en el peso del catalizador, es decir, aproximadamente 5 a 35, preferiblemente alrededor de 10 a

30, por ciento en peso. El vehículo es a menudo la can-
ti-dad principal de estos catalizadores.

5 Los vehículos relativamente inertes de los ca-
talizadores de este invento pueden prepararse de una o
más de una variedad de materiales, pero preferiblemente
están compuestos principalmente de uno o más óxidos re-
fractarios u otras cerámicas o metales. Los vehículos
preferidos están constituidos de cordierita, cordierita-
10 -alúmina alfa, nitruro de silicio, circon-mullita, espo-
dumeno, alúmina-sílice-magnesia o silicato de circonio.
Ejemplos de otros materiales cerámicos refractarios uti-
lizables en lugar de los materiales preferidos como vehí-
culos son sillimanita, silicatos de magnesio, circón, pe-
talita alúmina alfa y aluminosilicatos. Aunque el vehícu-
15 lo puede ser una cerámica vítrea, es preferiblemente no
vidriado y puede estar esencialmente en forma completamen-
te cristalina y marcado por la ausencia de cualquier can-
ti-dad significativa de matrices vítreas o amorfas, por
ejemplo del tipo encontrado en los materiales de porcela-
20 na. Además la estructura puede tener una porosidad acce-
sible considerable en diferenciación de la porcelana sus-
tancialmente no porosa utilizada para aplicaciones eléc-
tricas, como por ejemplo en bujías, caracterizada porque
tiene una porosidad relativamente poco accesible. Por lo
25 tanto, la estructura del vehículo puede tener un volumen
de poro de agua de al menos aproximadamente 10% en peso.
Dichos vehículos están descritos, por ejemplo en la paten-
te de EE.UU. nº 3.565.830, incorporada en la presente me-
moria como anterioridad.

30

Los vehículos monolíticos de los catalizadores

de este invento son del tipo que tiene una pluralidad de pasos a través de una única pieza del vehículo. Los pasos están abiertos al flujo de fluido y por tanto no están bloqueados o cerrados herméticamente al flujo desde una entrada hasta una salida separada, y por consiguiente, los pasos no son simplemente poros superficiales. Los pasos son generalmente bastante largos comparados con el tamaño de poros superficiales, con el fin de que el fluido que va a través de los pasos no esté sometido a una caída de presión excesiva. Los vehículos catalizadores monolíticos tienen una estructura esquelética unitaria de tamaño grande con una dimensión de sección transversal mínima generalmente perpendicular a la dirección del flujo del fluido de por ejemplo al menos aproximadamente 2 centímetros, por ejemplo en forma alveolar y tienen longitudes de la trayectoria del flujo de al menos aproximadamente 5 centímetros, preferiblemente al menos aproximadamente 10 centímetros.

Los pasos de flujo del vehículo monolítico pueden ser canales de pared delgada provistos de una cantidad relativamente grande de superficie específica aparente. Los canales pueden ser de uno o más de una variedad de tamaños y formas de sección transversal. Los canales pueden tener la forma de la sección transversal de, por ejemplo, un triángulo, trapecoide, rectángulo, polígono de más de cuatro lados, cuadrado, sinusoides, óvalo o círculo, de modo que las secciones transversales del vehículo representen un dibujo repetidor que pueda describirse como una estructura alveolar, acanalada o de red. Las paredes de los canales celulares son generalmente de un espesor necesario para proporcionar un cuerpo unitario suficientemente fuerte,

y el espesor estará a menudo en el intervalo de aproximadamente 51 a 635 micras. Con este espesor de pared, las estructuras pueden contener desde aproximadamente 15 a 388 o más aberturas de entrada de gas para los canales de flujo por centímetro cuadrado de sección transversal y un número correspondiente de los canales de flujo de gas, preferiblemente alrededor de 23 a 77 entradas de gas y canales de flujo por centímetro cuadrado. La superficie abierta de la sección transversal puede ser superior a aproximadamente 60% de la superficie total.

Los catalizadores de este invento pueden prepararse por varios procedimientos adecuados. El componente metálico acelerador catalíticamente activo puede combinarse con el soporte de elevada superficie en forma de tamaño grande o en forma finamente dividida con la mezcla que está subsiguientemente en forma de tamaño grande. La mezcla puede depositarse a su vez sobre un vehículo. También, el componente metálico acelerador catalíticamente activo puede incorporarse al soporte de elevada superficie después que este último esté depositado sobre un vehículo. El componente metálico acelerador, catalíticamente activo puede añadirse en forma de una solución, por ejemplo, ácido cloroplatínico, y la composición se seca. El componente metálico acelerador, catalíticamente activo puede fijarse sobre el soporte de elevada superficie, por ejemplo, por tratamiento con sulfuro de hidrógeno o por otros medios, y después de fijado el componente metálico acelerador, catalíticamente activo puede estar en forma insoluble en agua. Durante la preparación o después del uso de los catalizadores, el componente metálico acelerador catalíticamente

mente activo puede convertirse en forma elemental por tratamiento con gas que contiene hidrógeno. Generalmente, el componente metálico acelerador catalíticamente activo y el soporte de elevada superficie, con o sin vehículo, en forma de composición se sacarán o calcinarán antes de que se añada la mezcla protectora de alúmina-óxido de cerio aplicada sobre la superficie, y preferiblemente la composición se calcina antes de la adición de la mezcla de alúmina-óxido de cerio aplicada sobre la superficie. La calcinación puede realizarse a temperaturas elevadas, por ejemplo, del orden de al menos aproximadamente 250°C, preferiblemente al menos aproximadamente 475°C, pero no tan elevadas como para destruir la elevada superficie del soporte. Después que se añade la alúmina-óxido de cerio aplicada sobre la superficie los catalizadores pueden secarse, y preferiblemente calcinarse a temperaturas de al menos aproximadamente 250°C, pero no tan elevadas como para destruir indebidamente la superficie específica de la alúmina-óxido de cerio aplicada sobre la superficie.

Como se ha establecido antes, los catalizadores del presente invento pueden emplearse para acelerar la oxidación o reducción de diversas alimentaciones o efluentes de salida químicos, como se ha citado antes. Aunque tales reacciones pueden ocurrir a temperaturas relativamente bajas, se realizan a menudo a temperaturas elevadas de, por ejemplo, al menos aproximadamente 150°C, y preferiblemente alrededor de 200 a 900°C, y generalmente con los reaccionantes en fase vapor. Los materiales que se someten a oxidación generalmente contienen carbono, y pueden, por lo tanto denominarse carbonosos, si son de naturaleza orgánica

o inorgánica. Los catalizadores son por tanto útiles para acelerar, 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 gases de escape de la combustión de combustibles carbonosos, y los catalizadores del presente invento son útiles para proacelerar la oxidación o reducción de materiales en dichos efluentes. Los gases de escape de los motores de combustión interna que trabajan sobre combustibles de hidrocarburos, así como otros gases residuales, puede oxidarse por contacto con el catalizador y el oxígeno molecular que puede estar presente en la corriente gaseosa como parte del efluente, o puede añadirse como aire o en otra forma deseada que tenga una concentración de oxígeno mayor o menor. Los productos de la oxidación contienen una relación en peso mayor de oxígeno a carbono que en el material de alimentación sometido a oxidación. Muchos de tales sistemas de reacción son conocidos en la técnica.

El presente invento se ilustrará además por los ejemplos siguientes. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

EJEMPLO I

Se prepara una pasta líquida de $CeO_2 \cdot Al_2O_3$ estabilizada disolviendo 336 gramos de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ en 1188 ml de H_2O para un volumen final de solución de aproximadamente 1390 ml. 1200 gramos de Al_2O_3 en polvo activada se agitan en la solución que se seca con agitación constante,

trasladándose a una estufa secadora a 110°C, y se seca durante 17 horas. Los sólidos secos se trituran hasta menos de 0,420 mm (40 mallas Tyler) y se calcinan a 1100°C durante 1 hora. 1000 gramos de este polvo calcinado se mezclan con 1000 ml de H₂O y 20,1 ml de HNO₃ concentrado, y se muelen en un molino de bolas durante 17 horas a 68 RPM en un recipiente de molino de Stoneware de EE.UU. de 3,78 litros. 1000 partes de la pasta líquida resultante se diluyen con una solución de 3,3 partes de HNO₃ concentrado y 333 partes de H₂O. Un panel de cordierita de 49 centímetros cúbicos que tiene aproximadamente 39 pasos de gas paralelos por centímetro cuadrado de superficie de sección transversal, se sumerge en esta pasta líquida diluida, se le inyecta aire, se seca a 110°C durante 2 horas y se calcina a 500°C durante 2 horas. Aproximadamente 15% en peso de óxido de cerio y alúmina total se adhiere al panel basado en el peso de éste. Se deposita platino sobre el panel revestido de óxido de cerio y alúmina por inmersión en 500 ml de H₂PtCl₆ acuoso (que contiene 2,41 g de Pt) durante 30 minutos y a continuación se trata con H₂S durante 20 minutos. Después de lavarse hasta quedar libre de cloruro y secarse, el panel se calienta en una atmósfera de aire durante aproximadamente 1 hora hasta alcanzar 500°C y luego se mantiene a 500°C durante 2 horas.

EJEMPLO II

Una composición del presente invento puede prepararse poniendo en contacto el catalizador que contiene platino calcinado, preparado esencialmente como se ha des-

crito en el Ejemplo I, con una dispersión acuosa de alúmina de tipo gamma activada estabilizada por CeO_2 en forma de una pasta líquida de $CeO_2-Al_2O_3$ tal como la empleada en el Ejemplo I para revestir inicialmente el panel de cordierita. La $CeO_2-Al_2O_3$ puede añadirse al catalizador que contiene platino sumergiendo éste en la pasta líquida $CeO_2.Al_2O_3$ estabilizada. El panel se retira luego de la pasta líquida y se inyecta aire para dejar un revestimiento de la pasta líquida sobre el catalizador que contiene platino. El material resultante se seca luego a $110^{\circ}C$ durante 2 horas y se calcina a $500^{\circ}C$ durante 2 horas. Si es necesario, puede repetirse el procedimiento de inmersión, inyección de aire, secado y calcinación hasta que se añada la cantidad deseada de $CeO_2.Al_2O_3$ a la superficie del catalizador de platino- $CeO_2.Al_2O_3$ -panel.

EJEMPLO III

Se prepararon tres composiciones del invento de la forma descrita en el Ejemplo II y contenían aproximadamente 1,5% (Catalizador A), aproximadamente 2,8% (Catalizador B), y aproximadamente 5,2% (Catalizador C), respectivamente, de $CeO_2.Al_2O_3$ añadido a la composición de platino- $CeO_2.Al_2O_3$ -panel. Los porcentajes están basados en el peso total del panel y el componente metálico acelerador. Los catalizadores se envejecieron por tratamiento con vapor de agua durante 24 horas a $981^{\circ}C$. Para ilustrar como aceleran los catalizadores envejecidos la oxidación de hidrocarburos y monóxido de carbono en gases de escape de automóviles, el gas se hace pasar en contacto con un cata

lizador dado a una velocidad espacial horaria en volumen de 100.000 a diversas temperaturas. Típicamente dicho gas contiene 3,0% de oxígeno, 1,0% de monóxido de carbono, 300 ppm de etileno, 10,0% de dióxido de carbono, 500 ppm de óxido nítrico y el resto nitrógeno. El gas se calienta previamente aguas arriba del catalizador para llevar la temperatura del catalizador a un nivel dado y el efluente gaseoso a cada temperatura ensayada se analiza para los contenidos de monóxido de carbono y etileno. Estos valores se representan gráficamente frente a la temperatura de oxidación según se miden a aproximadamente 6,35 mm aguas arriba del catalizador. De una representación gráfica de la temperatura de oxidación frente a las cantidades de monóxido de carbono y etileno en el efluente, se determinan las temperaturas requeridas para una conversión dada de monóxido de carbono a dióxido de carbono y para una conversión dada de etileno a dióxido de carbono y agua. Estos valores se recogen en la Tabla I siguiente así como los resultados obtenidos cuando se ensaya el mismo catalizador (Catalizador D) que no tiene añadido $\text{CeO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a su superficie.

TABLA I

Temperatura para la conversión, °C.

	50%		75%		90%	
	CO	C ₂ H ₄	CO	C ₂ H ₄	CO	C ₂ H ₄
A	260	280	280	365	320	500
B	240	240	240	240	240	250
C	240	240	240	260	260	300
D	260	330	300	415	400	600

Catalizador

EJEMPLO IV

Se ensayaron los catalizadores B y C del Ejemplo III para mostrar su resistencia al envenenamiento con plomo y se comparó el comportamiento de estos catalizadores con el de un catalizador similar (Catalizador D) excepto que este último catalizador no tenía un revestimiento de $\text{CeO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ aplicado a la composición de platino- $\text{CeO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -panal. En este ensayo la eficacia del catalizador para oxidar CO e hidrocarburos presentes en gases de escape de motores de encendido con chispa se determina por un procedimiento de ensayo normalizado que emplea gasolina "exenta de plomo". A continuación se emplea el catalizador para el equivalente de 75,6 litros de operación en gasolina con plomo en un vehículo comercial, después de lo cual se evalúa de nuevo su comportamiento por el procedimiento de ensayo normalizado. Los resultados de estos ensayos se recogen en la Tabla II.

TABLA II

% de Eficacia de conversión de CO[#] % de Eficacia de conversión de hidrocarburos[#]

Catalizador	Estado estacionario Km/h			Estado estacionario Km/h		
	48	64	80	48	64	80
B	99	84	83,3	79,2	93	87,7
C	99,3	89,5	89,2	82,3	94,6	94,6
D	99,3	88	87,5	82,3	93	90

8 % de comportamiento del catalizador antes de envenenamiento con plomo.

Estos ensayos muestran que el Catalizador C del presente invento al que se le había añadido 5,2% de $CeO_2 \cdot Al_2O_3$ al catalizador de platino- $CeO_2 \cdot Al_2O_3$ -panal presentaba una mejora notable en la resistencia al envenenamiento con plomo comparada con el mismo catalizador, Catalizador D, al que no se le había añadido $CeO_2 \cdot Al_2O_3$ a la superficie del catalizador. Aparentemente, el Catalizador D tenía insuficiente adición a la superficie del $CeO_2 \cdot Al_2O_3$ para proporcionar una mejora, al menos cuando se evalúa por este procedimiento.

EJEMPLO V

Se realizaron otros ensayos empleando un catalizador similar al Catalizador C del Ejemplo III que contenía un revestimiento protector de $CeO_2 \cdot Al_2O_3$ de aproximadamente 5% basado en el peso total del panal y el componente metálico acelerador, y un catalizador similar al que no se le había añadido $CeO_2 \cdot Al_2O_3$ a la superficie del catalizador (Catalizador D). En estos ensayos, se determinó la capacidad de los catalizadores para oxidar CO e hidrocarburos en gases de escape de motores de automóviles durante un largo período de tiempo. El motor se hizo funcionar con gasolina que contenía aproximadamente 0,035 gramos de plomo por cada 3,78 litros de gasolina. Se evaluó el comportamiento de los Catalizadores C y D como catalizadores vírgenes y después de su empleo en el motor para el equivalente de 8695; 16381 y 32484 kilómetros. Los resul-

tados aparecen en la Tabla III siguiente.

TABLA III

Temperatura para conversión, °C.

Catalizador	Km	Temperatura para conversión, °C.					
		50%		75%		90%	
		CO	C ₂ H ₄	CO	C ₂ H ₄	CO	C ₂ H ₄
C	0	220	220	220	220	220	220
C	8,695	240	240	245	250	245	295
C	16,381	240	245	245	300	255	490
C	32,484	-	250	-	335	-	555
D	0	225	220	225	220	235	230
D	8,695	235	240	235	260	245	365
D	16,381	-	240	-	350	-	545
D	32,484	250	250	250	475	255	575

Los datos de la Tabla III muestran que la deposición del material que contiene alúmina sobre la superficie del catalizador mejoró su resistencia al envenenamiento con plomo siendo mayor la mejora después de largos períodos de empleo y a niveles de conversión mayores.

EJEMPLO VI

Se aplica un revestimiento poroso a un vehículo alveolar monolítico de cordierita-mullita preparado por Divisiones de productos cerámicos técnicos de 3M Company (AlSi Mag[®] 795), por inmersión del vehículo en una suspensión acuosa al 40-45% en peso de alúmina activada estabilizada por 10% de óxido de cerio. La suspensión en exceso se eliminá por soplado del vehículo revestido por aire comprimido, y la pieza resultante se seca a 125°C para eliminar el agua libre, y se calcina a 500°C. A continuación el vehículo revestido se impregna con níquel por inmersión en una solución acuosa al 50 por ciento en peso de nitrato de níquel (500 g/litro). La solución en exceso se elimina por soplado con aire, y la composición se secó luego a 125°C y se calcinó a 500°C produciendo aproximadamente 2 por ciento en peso de revestimiento de óxido de níquel. La composición que contiene óxido de níquel se impregna luego con una solución acuosa que tiene 7 gramos de ácido cloroplatínico y 0,6 gramos de tricloruro de rodio por litro de agua. La composición monolítica húmeda se coloca en una cámara, se hace el vacío, y se trata con sulfuro de hidrógeno a temperatura ambiente para fijar los metales preciosos en su lugar. El monolito impregnado se

lava luego hasta quedar exento de cloruro por contacto con agua desionizada, se seca a 125°C, y se calcina a 500°C proporcionando un catalizador polifuncional acabado que contiene 0,2 por ciento en peso de Pt, 0,011 por ciento en peso de Rh, y 2,0 por ciento en peso de Ni₂O₃.

EJEMPLO VII

Se aplica un revestimiento poroso a un vehículo alveolar monolítico de cordierita-mullita del mismo tipo empleado en el Ejemplo VI, por inmersión del vehículo en una suspensión acuosa al 40-45% en peso de alúmina activa da estabilizada por 10% de óxido de cerio. La suspensión en exceso se elimina por soplado del vehículo revestido por aire comprimido, y la pieza resultante se seca a 125°C para eliminar el agua libre, y se calcina a 500°C. El vehículo revestido se impregna a continuación simultáneamente con níquel, platino y rodio por inmersión en una solución acuosa que tiene 500 gramos de nitrato de níquel, 7,5 gramos de ácido cloroplatínico y 0,53 gramos de tricloruro de rodio por litro. La solución en exceso se elimina por soplado con aire, y la composición húmeda resultante se coloca en una cámara, se hace el vacío y se trata con sulfuro de hidrógeno a temperatura ambiente para fijar los metales preciosos en su lugar. La composición se lava luego para liberar el cloruro por contacto con agua desionizada, se seca a 125°C y se calcina a 650°C proporcionando un catalizador polifuncional acabado que contiene 0,23 por ciento en peso de Pt, 0,011 por ciento en peso de Rh y 2,0 por ciento en peso de Ni₂O₃.

EJEMPLOS VIII Y IX

5 Un catalizador alveolar monolítico que contiene 0,17% en peso de platino, 0,012 % en peso de rodio y 1,15% en peso de óxido de níquel (base de Ni_2O_3), impregnado en un revestimiento de alúmina activada-óxido de cerio (2,2 % en peso de CeO_2 y 19,9 % en peso de Al_2O_3 basado en el catalizador) sobre el vehículo se reviste con aproximadamente 4,4% en peso de $CeO_2.Al_2O_3$ activada (aproximadamente 10% de CeO_2) se seca y se calcina esencialmente como se ha descrito en el Ejemplo II para proporcionar el Catalizador E. Otro catalizador similar contiene 0,17% en peso de platino, 0,009% en peso de rodio, 1,44% en peso de óxido de níquel, 2,63% en peso de CeO_2 y 23,7% en peso de Al_2O_3 .

10 Un revestimiento de $CeO_2.Al_2O_3$ activado (aproximadamente 10% de CeO_2) se deposita sobre el catalizador en una cantidad de aproximadamente 8,5% en peso, y la composición resultante se seca y calcina esencialmente como se ha descrito en el Ejemplo II proporcionando el Catalizador F.

20 Los catalizadores E y F se emplean para convertir una alimentación gaseosa preparada mezclando sus componentes separados en relaciones que simulan un gas de escape de motor de combustión interna, de encendido con chispa. Esta alimentación se combina con diferentes cantidades de aire en varios ensayos, y los grados de conversión de óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos se determinan a 500°C. Los resultados de estos ensayos son los siguientes:

25

TABLA IV

Catalizador	Temp. °C	Relación en peso aire/combustible	Relación de conversión		% en peso NH ₃ #	
			NOx	CO		
E	500	14,2	90	44	7	10
		14,5	93	80	15	0
		14,7	28	98	71	-
		14,9	0	98	66	-
		15,1	0	98	62	-
E	650	14,2	93	44	12	29
		14,5	94	74	30	10
		14,7	34	98	81	-
		14,9	0	99	87	-
		15,1	0	98	92	-
F	500	14,2	51	23	6	37
		14,5	72	67	14	15
		14,7	54	98	58	0
		14,9	1	98	67	-
		15,1	0	98	59	-
F	650	14,2	78	27	15	15
		14,5	86	70	32	6
		14,7	58	98	68	0
		14,9	0	99	88	-
		15,1	0	98	83	-

- * Relación estequiométrica aproximada aire/combustible.
- * * Rendimiento de amoníaco basado en óxidos de nitrógeno convertidos (NOx).

5 Los catalizadores E y F presentan mayor actividad por envejecimiento que catalizadores similares a los que no se ha añadido óxido de cerio-alúmina sobre los catalizadores que contienen platino, rodio y óxido de níquel.

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 que contienen hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno resultantes de la combustión en una relación sustancialmente estequiométrica de aire/combustible, que comprende hacer pasar dichos gases sobre una composición de catalizador de tamaño grande que consiste esencialmente en una cantidad catalíticamente eficaz de componente metálico acelerador catalíticamente activo y soporte de óxido refractario de elevada superficie, teniendo depositada dicho catalizador de tamaño grande en su superficie alúmina catalíticamente activa o uno de sus precursores de alúmina hidratada mezclado con óxido de cerio, en una cantidad suficiente para aumentar la resistencia del catalizador al envenenamiento por materiales extraños, con lo cual se oxidan dichos hidrocarburos y monóxido de carbono y simultáneamente se reducen dichos óxidos de nitrógeno de dichos gases de escape.

15

20

25

30

2ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que aproximadamente 2 a 10% en peso (como Al_2O_3 y CeO_2) de dicha alúmina catalíticamente activa o uno de sus precursores de alúmina hidratada mezclado con

1 óxido de cerio se deposita sobre dicho catalizador.

3ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho soporte de óxido refractario comprende alúmina catalíticamente activa.

5 4ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho componente metálico acelerador comprende un metal del cuerpo del platino.

10 5ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que dicho soporte de óxido refractario comprende alúmina catalíticamente activa.

15 6ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que se deposita sobre dicho catalizador aproximadamente 2 a 10% en peso (como Al_2O_3 y CeO_2) de dicha mezcla de alúmina catalíticamente activa y óxido de cerio.

20 7ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador contiene un óxido metálico base y un metal del grupo del platino en una relación en peso de al menos aproximadamente 5:1, y el metal del grupo del platino comprende una cantidad principal de platino y una cantidad menor de otro metal del grupo del platino.

25 8ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, en el que dicho catalizador contiene aproximadamente 0,5 a 20% de óxido de níquel y aproximadamente 0,05 a 1% de platino total y uno o ambos de paladio y rodio.

30 9ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho catalizador está soportado sobre un vehículo relativamente inactivo desde el punto de vista catalítico.

1 10ª.- El procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 9ª, en el que aproximadamente 2 a 10% en peso
(como Al_2O_3 y CeO_2) de dicha alúmina catalíticamente acti-
va o uno de sus precursores de alúmina hidratada mezclado
5 con óxido de cerio se deposita en dicho catalizador.

11ª.- El procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 9ª, en el que dicho soporte de óxido refracta-
rio comprende alúmina catalíticamente activa.

10 12ª.- El procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 9ª, en el que dicho componente metálico acele-
rador comprende un metal del grupo del platino.

13ª.- El procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 12ª, en el que dicho soporte de óxido refracta-
rio comprende alúmina catalíticamente activa.

15 14ª.- El procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 13ª, en el que se deposita en dicho catalizador
aproximadamente 2 a 10% en peso (como Al_2O_3 y CeO_2) de di-
cha mezcla de alúmina catalíticamente activa y óxido de
cerio.

20 15ª.- El procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 9ª, en el que dicho catalizador contiene un óxi-
do metálico base y un metal del grupo del platino en una
relación en peso de al menos aproximadamente 5:1, y el me-
tal del grupo del platino comprende una cantidad principal
25 de platino y una cantidad menor de otro metal del grupo del
platino.

30 16ª.- El procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 15ª, en el que dicho catalizador contiene apro-
ximadamente 0,5 a 20% de óxido de níquel y aproximadamente
0,05 a 1% de platino total y uno o ambos de paladio y rodio.

1

17ª.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, en el que dicho vehículo comprende una estructura cerámica que tiene conductos de paso de corriente fluida a su través.

5

18ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA TRATAR GASES DE ESCAPE QUE CONTIENEN HIDROCARBUROS, MONOXIDO DE CARBONO Y OXIDOS DE NITROGENO".

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

10

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

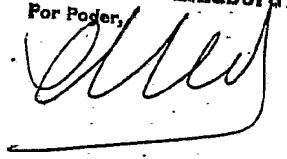
Madrid, 25. ABR. 1979

15

P.A.

20

Alberto de Bizaburu
Por Poder,



25

30

20049

JL/.