



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	480.629	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	16 Mayo 1979	

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
836.108	23-9-1977	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10K 1/34	473.539

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA CONVERTIR SIMULTANEAMENTE LOS COMPONENTES DE MONOXIDO DE CARBONO, HIDROCARBUROS Y OXIDOS DE NITROGENO EN UNA CORRIENTE GASEOSA"

71 SOLICITANTE (S)

ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION (Case No.77-35 X Div.I)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

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

72 INVENTOR (ES)

Carl D. Keith

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-72.005)

**POOR
QUALITY**

1 La presente invención se refiere a estructuras catalíticas que contienen componentes catalíticamente ac-
2 tivadores de metal del grupo del platino y metal base, y
3 un componente de soporte de alúmina, depositados sobre un
4 soporte de tamaño macroscópico. Los catalizadores exhiben
5 actividad y vida satisfactorias cuando se utilizan para
6 activar la conversión de hidrocarburos, monóxido de carbono
7 y óxidos de nitrógeno incluso cuando éstos se encuentran
8 en concentraciones relativamente pequeñas en corrientes ga-
9 seosas. Preferiblemente, los catalizadores se formulan de
10 tal modo que los mismos son capaces de activar estas con-
11 versiones simultáneamente, al menos en condiciones de reac-
12 ción controladas. Los productos de las reacciones son prin-
13 cipalmente dióxido de carbono, agua y nitrógeno, los cua-
14 les son relativamente inocuos cuando se descargan a la at-
15 mósfera. Las estructuras catalíticas contienen platino o
16 paladio, especialmente platino, preferiblemente junto con
17 uno o más de rodio, rutenio e iridio, especialmente rodio,
18 como componente metálico del grupo del platino; uno o más
19 metales base seleccionados del grupo constituido por meta-
20 les que tienen un número atómico de 25 a 28 y renio, p.ej.,
21 óxido de níquel, y un componente de soporte de alúmina,
22 depositados sobre un soporte. El componente de metal base
23 se añade como material sólido al soporte de alúmina, y
24 preferiblemente estos componentes se mezclan antes de ser
25 depositados sobre el soporte propiamente dicho. Esta mez-
26 cla puede contener también el componente metálico del gru-
27 po del platino del catalizador. El soporte propiamente di-
28 cho puede tener un área superficial total o específica me-
29 nor que el soporte de alúmina, y preferiblemente el sopor

1 te propiamente dicho se encuentra en forma monolítica.

5 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 óxidos de nitrógeno se ha practicado en escala industrial desde hace varios años. Se desea convertir estos contaminantes en los materiales menos nocivos dióxido de carbono, agua y nitrógeno. Generalmente, las corrientes gaseosas que se tratan son corrientes de gases efluentes
10 o gases residuales que se descargan a la atmósfera en grandes cantidades, y un ejemplo notable de tales tratamientos es el contacto a temperatura elevada de los gases de escape de los motores de combustión interna con un catalizador que contiene un componente metálico del grupo
15 del platino. Inicialmente, se dirigió la máxima atención en escala 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
20 estos componentes a dióxido de carbono y agua. Dado que 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 a nitrógeno y/o amoníaco, aunque la presencia del último material en los productos es indeseable.
25

30 Se han propuesto varios sistemas de tratamiento de los gases de escape que contienen una pluralidad de catalizadores, y las operaciones implican a menudo el uso de un catalizador en condiciones reductoras para maxim

1 zar la conversión de los óxidos de nitrógeno en nitrógeno,
y se emplea un catalizador separado en condiciones oxidan
tes para maximizar la conversión del monóxido de carbono
y los hidrocarburos en dióxido de carbono y agua. Tales
5 sistemas son costosos y, por consiguiente, indeseables,
particularmente cuando la cantidad de espacio disponible
para alojar el equipo catalítico está limitada como suce-
de usualmente con los vehículos automóviles. Sin embargo,
a medida que pasa el tiempo, los niveles de contaminantes
que se pueden descargar aceptablemente a la atmósfera es-
10 tán siendo rebajados en tal proporción que tanto la oxida
ción del monóxido de carbono y los hidrocarburos como la
reducción de los óxidos de nitrógeno tienen que realizarse
en alto grado si se han de satisfacer las regulaciones
de los gobiernos. Por esta razón, es muy importante el
15 desarrollo de sistemas catalíticos para el tratamiento de
tales gases con suma efectividad y en condiciones económi
camente atractivas.

Las relaciones físicas y químicas que existen
en los catalizadores pueden definirse en una proporción
20 considerable, no obstante lo cual las características de
comportamiento de los catalizadores dependen frecuentemen
te de la manera en la que se fabrica un catalizador aun
cuando no pueda establecerse fácilmente una distinción
física o química importante o controladora del cataliza-
25 dor resultante. Esto es lo que sucede especialmente cuan
do los catalizadores contienen una pluralidad de componen
tes metálicos catalíticamente activadores mezclados con
uno o más componentes soporte que están aparentemente aso
30 ciados de modos que no están definidos en grado significa

1 - tivo. Tales catalizadores pueden utilizarse para activar varias reacciones simultáneamente, y las características deseables del catalizador tienen que mantenerse cuando se intentan fabricar los catalizadores por procedimientos diferentes.

5 La técnica ha llegado a conocer que las reacciones de oxidación y reducción anteriormente descritas pueden llevarse a cabo simultáneamente por utilización de un sistema de catalizador único para tratar los gases contaminados mientras que se mantiene la relación de combustible a oxígeno molecular en la corriente gaseosa en, o cerca de, la cantidad estequiométrica necesaria para convertir los componentes de hidrocarburos y monóxido de carbono en dióxido de carbono y agua, si bien se tiene en cuenta la cantidad de oxígeno puesta en libertad por la reducción de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno. Especialmente cuando se tratan gases cuya composición varía frecuentemente, como es el caso con los gases de escape de los vehículos automóviles, el sistema necesario para mantener las condiciones de tratamiento del gas cerca de las condiciones de estequiometría es más costoso que para operaciones menos controladas. Esto hace aún más importante que el coste del equipo catalítico sea bajo. Así, presentan gran interés aquellos catalizadores que puedan operar a temperaturas altas durante largos períodos de tiempo manteniendo simultáneamente una actividad satisfactoria para activar las reacciones de oxidación y reducción deseadas, y existe o existirá en breve una gran demanda de los mismos, particularmente por lo que se refiere a aquellos catalizadores que mantengan un alto grado de actividad tanto de

1 oxidación como de reducción en las condiciones rigurosas y erráticas a las que los catalizadores se ven sometidos -- mientras que se tratan los gases de escape de los motores de combustión interna.

5 Los catalizadores relativamente estables con tales características excepcionales de comportamiento pueden tener una pluralidad de componentes metálicos activos, activadores de las reacciones, que están perfectamente dispersados en un soporte catalíticamente activo. La fabricación de tales catalizadores es, sin embargo, relativamente costosa por una diversidad de razones. Los componentes metálicos catalíticamente activadores se incorporan generalmente en los catalizadores como materiales solubles en agua, los cuales constituyen una fuente de suministro relativamente costosa. En la práctica se ha procedido a impregnar el soporte con una pluralidad de soluciones que contienen algunos de los componentes metálicos activadores, catalíticamente activos, separados, y puede utilizarse una pluralidad de etapas tales como impregnación múltiple, secado, calcinación o tratamientos químicos. En la fabricación de tales catalizadores, las diferencias en características de absorción entre dos o más componentes metálicos solubles en agua pueden dar como resultado superficies de catalizador no uniformes tanto desde un punto de vista de su composición como desde el punto de vista de su actividad catalítica. La deposición ulterior de un componente de metal base soluble sobre el soporte puede dar como resultado una reacción no deseada de tal material con el soporte a temperaturas altas para dar composiciones de espínela relativamente inactivas.

10
15
20
25
30

1 Se han desarrollado catalizadores que contienen
al mismo tiempo un componente metálico del grupo del pla-
tino y un componente de metal base, p.ej., de níquel, como
componentes metálicos catalíticamente activadores, y un so-
5 porte que puede exhibir también una pequeña actividad cata-
lítica o tener al menos un área superficial relativamente
alta. Estos catalizadores se han producido por combinación
de soluciones acuosas de los componentes metálicos con el
soporte en forma sólida. Las soluciones representan los me-
tales activadores en un estado altamente dispersado, y ge-
10 neralmente se considera que tales procedimientos son aconse-
jables, si no necesarios, para proporcionar una relación
íntima entre el componente metálico del grupo del platino
que está presente en pequeñas cantidades, el componente de
metal base y el soporte. Así, aun cuando el uso de solucio-
15 nes acuosas de formas solubles en agua de los componentes
metálicos catalíticamente activadores da lugar a los cata-
lizadores más costosos, se han empleado las soluciones a
fin de preparar los catalizadores más efectivos.

20 En la presente invención, se ha encontrado que
pueden producirse catalizadores de actividad y estabilidad
tanto química como física excelentes, por combinación de un
componente metálico del grupo del platino y un componente
de metal base sólido con un componente de soporte de alú-
mina, y al menos deposición final de estos materiales so-
25 bre un soporte de tamaño macroscópico. El componente de me-
tal base contiene uno o más metales seleccionados del gru-
po constituido por metales que tienen un número atómico de
25 a 28 y renio. A todo lo largo de la preparación de los
30 catalizadores, la proporción principal del metal base per-

1 —manece en forma sólida. Como resultado, el metal base pue-
de estar dispersado en los catalizadores en un tamaño de
partícula mayor que en catalizadores previos de este tipo
general. Sin embargo, los catalizadores de esta invención
exhiben propiedades que los comparan muy favorablemente
5 con los catalizadores previos, y los catalizadores de esta
invención pueden ser incluso superiores al menos en algu-
nos aspectos. Los resultados excelentes proporcionados por
la presente invención se manifiestan en catalizadores que
están destinados a ser utilizados en reacciones muy comple
10 jas. Así, la presente invención es aplicable a catalizado-
res que contienen una pluralidad de componentes metálicos
del grupo del platino que incluyen platino o paladio, espe-
cialmente platino, y uno o más de rodio, rutenio e iridio,
especialmente rodio, así como el componente de metal base,
15 y un componente de soporte de alúmina, p.ej., alúmina de
área superficial elevada, los cuales componentes están de-
positados sobre un substrato de tamaño macroscópico, par-
ticularmente de estructura monolítica. Tales catalizadores
pueden formularse de tal manera que sean capaces de activar
20 la conversión simultánea y sustancialmente completa de hidro-
carburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno presen-
tes en corrientes gaseosas en materiales menos nocivos co-
mo se ha descrito arriba, pero sin producir cantidades im-
portantes, en su caso, de sulfuro de hidrógeno, trióxido
25 de azufre o ácido sulfúrico en los productos que salen del
sistema de reacción.

De acuerdo con la presente invención, los catali-
zadores se producen preferiblemente por mezcla íntima de
30 un componente de metal base sólido con un componente de so-

1 - soporte de alúmina sólido antes de depositar uno u otro de
estos componentes sobre el soporte de tamaño macroscópico.
Puedo añadirse un componente metálico del grupo del platino
al soporte de tamaño macroscópico que tiene depositados
sobre sí los componentes de metal base y de alúmina, pero
5 se prefiere que los últimos componentes se combinen con
uno o más componentes metálicos del grupo del platino an-
tes de depositar aquéllos sobre el soporte de tamaño macros-
cópico. Cuando se utiliza este procedimiento, se prefiere
que el componente metálico del grupo del platino se añada
10 a un soporte de alúmina antes de combinar el soporte con
el componente de metal base.

De acuerdo con esta invención, la preparación de
la composición del componente metálico del grupo del platino
catalíticamente activador y el soporte de alúmina y/o el
15 componente de metal base puede realizarse por mezcla íntima
de un líquido que contiene una forma soluble o dispersada
del metal del grupo del platino catalíticamente activador
con los sólidos. De modo preferible, esencialmente la to-
talidad de tal solución o dispersión es absorbida por los
20 sólidos. La solución o dispersión es generalmente de natu-
raleza acuosa. Si se encuentra en forma de dispersión, los
tamaños de partícula del componente metálico del grupo del
platino son preferiblemente coloidales, aunque en el siste-
ma preparativo de esta invención se pueden dispersar adecua-
25 damente partículas de tamaño algo mayor. La solución puede
contener uno o más compuestos de metales del grupo del pla-
tino, p.ej., un compuesto básico tal como el complejo de
hidróxido de tetramin-platino, o un compuesto ácido tal
30 como ácido cloroplatínico, cloruro de paladio, cloruro de

1 iridio o nitrato de rodio. La dispersión puede contener
partículas que tengan, al menos en su mayor parte, tamaños
inferiores a aproximadamente una micra tales como un sol
de sulfuro de platino. Pueden obtenerse composiciones muy
5 adecuadas por combinación de los sólidos con un compuesto
de platino básico y un compuesto ácido de otro metal del
grupo del platino tal como rodio o rutenio. Compuestos se
parados de los metales del grupo del platino catalíticamen
te activadores pueden añadirse al soporte en una o más so-
luciones o dispersiones acuosas para proporcionar dos o
10 más metales del grupo del platino sobre partículas de so-
porte dadas.

Aunque el componente metálico del grupo del pla-
tino puede combinarse con el soporte de alúmina después
que éste último se haya depositado sobre el soporte macros
15 cópico, se prefiere que estos materiales se mezclen antes
que el soporte de alúmina se deposite sobre el soporte pro-
piamente dicho. En este último caso, el componente metáli-
co del grupo del platino puede combinarse con un soporte
de alúmina después que éste último se ha combinado con el
20 componente de metal base sólido, o el soporte de alúmina
y el componente de metal base sólido pueden combinarse des-
pués de haberse preparado la composición del componente me-
tálico del grupo del platino y el componente de metal base
sólido o el soporte de alúmina. Alternativamente, el compo-
25 nente metálico del grupo del platino y el componente de me-
tal base sólido pueden mezclarse con porciones separadas
de otros materiales, p.ej., la alúmina u otro soporte, y
combinarse los materiales resultantes. En los casos en que
30 se realicen adiciones separadas de componentes del grupo

1 del platino u otros componentes metálicos a la composición,
dichas adiciones separadas pueden efectuarse en la misma
etapa, o en etapas diferentes, del procedimiento prepara-
tivo.

5 En los catalizadores de esta invención, el com-
ponente metálico del grupo del platino está presente en
una cantidad relativamente pequeña y catalíticamente efec-
tiva para proporcionar composiciones que tienen una activi-
dad catalítica notablemente mejorada, y al menos está pre-
sente platino o paladio, especialmente platino. Los meta-
10 les útiles del grupo del platino incluyen, por ejemplo,
platino, rutenio, paladio, iridio y rodio, y mezclas o
aleaciones de tales metales, p.ej., platino-rutenio, pla-
tino-rodio, paladio-rodio, platino-rodio-iridio o platino-
paladio-rodio. La cantidad de metal del grupo del platino
15 es una porción pequeña del catalizador, y generalmente no
excede sensiblemente de aproximadamente 5 por ciento en pe-
so. Por ejemplo, la cantidad puede ser aproximadamente 0,01
a 4%, y preferiblemente es de aproximadamente 0,02 a 1%.
Se prefiere que el componente metálico del grupo del pla-
tino de los catalizadores contenga más de uno de tales me-
tales, y se componga de una cantidad principal de uno o
20 ambos de platino y paladio, especialmente platino, y una
pequeña cantidad de uno o más de los otros metales del gru-
po del platino, p.ej., uno o más de rutenio, iridio y ro-
dio, especialmente rodio. Por ejemplo, este componente del
catalizador puede tener aproximadamente 55 a 98% en peso
de total de platino y paladio, y aproximadamente 2 a 45%
en peso de total de los otros metales del grupo del plati-
no, p.ej., total de rutenio, iridio y rodio, basado en el
30

1 total de todos estos metales. Los catalizadores de la actividad óptima y cuyas características de comportamiento tienen menos dependencia de la presencia del componente de óxido de metal base, contienen una relación en peso de total de platino y paladio a total de rodio, rutenio e iridio de aproximadamente 2 a 5:1, y a medida que aumenta esta relación se hace mayor la importancia del componente de óxido de metal base. Debido al coste y a la disponibilidad limitada de rodio, rutenio e iridio, la relación utilizada es con frecuencia aproximadamente 8 a 30:1. La relación de platino a rodio en una realización preferida es aproximadamente 95/5 Pt/Rh. Dado que esta relación es aproximadamente aquélla en la que se encuentran platino y rodio en el mineral explotado en Africa del Sur, hay ventajas comerciales en la utilización de una relación 95/5. La relación del mineral o relación de mina expresada como 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 aproximadamente 20 Pt/2 Rh/0,3 Ir. Los catalizadores que contienen uno o ambos de platino y paladio, y uno o más de rodio, rutenio e iridio, junto con el componente de metal base, son particularmente útiles para activar la conversión simultánea de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno en materiales menos nocivos. Las cantidades que anteceden de los metales del grupo del platino catalíticamente activadores se establecen sobre la base de los metales sin tener en cuenta la forma en que estén presentes los mismos en los catalizadores, y están basadas en el peso

1 seco total de los catalizadores, con inclusión del soporte de tamaño macroscópico.

5 Cuando el componente metálico del grupo del platino catalíticamente activador está en forma de solución y se combina con el soporte de alúmina, este componente de metal catalíticamente activador puede fijarse sobre dicho soporte, esto es, convertirse en forma esencialmente insoluble en agua, y preferiblemente esto puede hacerse mientras que la composición se mantiene esencialmente desprovista de medio líquido no absorbido. La conversión puede efectuarse 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 encontrarse en forma líquida, especialmente una solución acuosa, p.ej., una hidrazina u otra solución reductora. La cantidad de líquido utilizada, sin embargo, preferiblemente no es suficiente para que la composición contenga una cantidad importante o sustancial de líquido no absorbido durante la fijación del metal del grupo del platino catalíticamente activador sobre el soporte de alúmina. El tratamiento de fijación puede hacerse con un gas reactivo o uno que sea esencialmente inerte, por ejemplo, la fijación puede realizarse por calcinación de la composición en aire u otro gas que puede ser reactivo o esencialmente inerte con el componente metálico del grupo del platino catalíticamente activador. El componente metálico del grupo del platino resultante insoluble o fijado catalíticamente activador puede estar presente como un sulfuro, óxido, metal elemental, aleación o en cualquier otra forma. En lugar de añadir el componente metálico del grupo del platino como una o más

1 -soluciones, puede utilizarse una dispersión de una forma
relativamente insoluble del activador del catalizador,
p.ej., un sol acuoso de sulfuro de platino. Preferiblemen-
te, el líquido de la dispersión es acuoso.

5 Los catalizadores de la invención contienen uno
o más componentes de metal base seleccionados del grupo de
metales que tienen números atómicos comprendidos entre 25
y 28 (manganeso y los metales del grupo del hierro, esto
es, níquel, hierro y cobalto) y renio. En la fabricación
de los catalizadores, uno o más de los componentes de me-
10 tal base catalíticamente activadores en forma sólida se
combinan con el soporte de alúmina. Cuando se combinan,
uno o ambos de estos componentes pueden estar finamente
divididos, y ambos están preferiblemente en esta forma.
El componente de metal activador puede ser un óxido o un
15 compuesto que contiene oxígeno que se descompone a un óxi-
do a temperaturas elevadas y que no afecta de modo indebi-
damente desfavorable a las propiedades catalíticas u otras
propiedades deseables de los materiales presentes. Tempera-
turas de descomposición adecuadas incluyen aquéllas que se
20 encuentran durante el secado, la calcinación o el uso del
catalizador. Cuando se combina con los otros componentes
del catalizador, el componente de metal base sólido puede
estar en forma elemental o en forma de aleación, y puede
utilizarse como tal o convertirse, al menos en parte, en
25 una forma de óxido durante su empleo o durante la calcina-
ción u otro tratamiento del catalizador a temperaturas ele-
vadas en presencia de un gas que contenga oxígeno. El com-
ponente de metal base sólido se encuentra en una forma que
30 es sustancialmente insoluble en los líquidos presentes du-

1 -rante la fabricación del catalizador, y se prefiere el uso
de formas de los metales sustancialmente insolubles en
agua. Al menos una cantidad principal del total de metales
que tienen un número atómico de 25 a 28 y renio proporciona
do en el catalizador no llega a disolverse a todo lo largo
5 de la preparación del catalizador, esto es, durante o des-
pués de combinarse con el soporte de alúmina. Estos compo-
nentes metálicos catalíticamente activadores mezclados con
el soporte de alúmina pueden encontrarse en forma de óxido,
10 hidróxido, acetato, formiato, carbonato, wolframato, titana-
to, fosfato, silicato o en otra forma orgánica o inorgáni-
ca. El níquel es un metal preferido, y puede estar presen-
te junto con, por ejemplo, cantidades menores de cobalto,
manganeso u otros componentes. Mezclas de componentes de
15 cobalto y manganeso pueden ser también componentes de me-
tal base preferidos. Los catalizadores de esta invención
pueden contener otros materiales tales como otros componen-
tes de metal base.

El total de los metales que tienen números atómi-
cos de 25 a 28 y renio en los catalizadores de esta inven-
20 ción es generalmente una porción relativamente pequeña del
catalizador, y la cantidad es suficiente para proporcionar
un efecto catalíticamente activador deseado durante el uso
del catalizador. Tales cantidades pueden depender de la
25 elección del metal y del uso propuesto del catalizador, y
las cantidades son generalmente al menos aproximadamente
0,1 ó 0,5% en peso del catalizador. Estas cantidades pue-
den llegar a ser hasta aproximadamente 10% o más, y prefe-
riblemente, las cantidades son aproximadamente 1 a 6%. Las
30 cantidades de este componente de metal catalíticamente ac-

1 tivador se establecen expresadas en metal con indiferencia
de la forma en que el metal esté presente en los cataliza-
dores, y están basadas en el peso seco total de los catali-
zadores, con inclusión del soporte de tamaño macroscópico.
Con frecuencia, la cantidad total de estos metales base
5 presentes en el catalizador es mayor que la cantidad de
metal del grupo del platino, por ejemplo en una relación
en peso de al menos aproximadamente 2:1, preferiblemente
al menos aproximadamente 5:1, y puede ser hasta aproxima-
damente 25:1 o mayor.

10 El componente de soporte de alúmina de los cata-
lizadores de esta invención contiene una cantidad principal
de una o más formas de óxido de aluminio finamente dividido
como componente esencial. Se prefiere que la alúmina se en-
cuentre predominantemente en forma activada o calcinada tal
15 como gamma, delta o eta-alúmina, y el soporte puede tener
un área superficial total o específica relativamente alta,
p.ej. al menos aproximadamente 40 metros cuadrados por gra-
mo como se determina por el procedimiento BET. El soporte
puede encontrarse preferiblemente en tal forma cuando se
20 combina con el componente de metal base sólido. Pueden em-
plearse también alúminas más fuertemente hidratadas como
material soporte, y éstas pueden convertirse en formas ac-
tivadas menos hidratadas durante la calcinación o la utili-
zación. El componente soporte puede contener una pequeña
25 cantidad de uno o más ingredientes distintos de la alúmi-
na, tales como óxidos refractarios, p.ej., sílice u óxidos
metálicos tales como trióxido de cromo, dióxido de zirco-
nio, dióxido de titanio y análogos. El soporte de alúmina
30 puede encontrarse en forma de óxidos mezclados o combina-

1 dos tales como sílice-alúmina, 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

5 área superficial total elevada, p.ej., que tenga preferiblemente un área superficial de al menos aproximadamente 75 metros cuadrados por gramo. Los soportes preferidos están constituidos sustancialmente por alúmina térmicamente estabilizada que puede obtenerse como resultado de calcina

10 ción a temperatura alta, 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 componente estabilizador tal como ZrO_2 , TiO_2 , óxidos de metales alcali-

15 notérreos, tales como óxidos de bario, calcio o estroncio, u óxidos de tierras raras, p.ej., dióxido de cerio, y óxido de lantano, y sus mezclas. Estos componentes estabilizadores pueden servir también para minimizar la reacción entre los metales base y la alúmina y reducir o evitar así la

20 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 el 75% del peso total de este componente. El soporte de alúmina es una

25 porción sustancial del material depositado sobre el soporte de tamaño macroscópico y con frecuencia constituye una cantidad principal en peso de tal material. El componente de soporte de alúmina puede comprender, por ejemplo, aproximadamente 0,1 a 30, preferiblemente aproximadamente 2 a

30 20 por ciento en peso del catalizador. Los materiales soporte utilizados en esta invención incluyen aquéllos a los

1 que se hace referencia frecuentemente diciendo que se encuentran en forma catalíticamente activa, pero cualquiera que sea tal actividad es generalmente de un orden menor comparada con la de los componentes de metal del grupo del platino y de metal base catalíticamente activos. Los tamaños de partícula de la porción principal del soporte de alúmina son frecuentemente menores que aproximadamente 44 micras, cuando se combinan con el componente de metal base sólido catalíticamente activador. Los tamaños de la porción principal de las partículas del soporte de alúmina cuando están combinadas de este modo pueden ser con frecuencia mayores que aproximadamente 20 micras.

5
10
15
20
25
30
En la fabricación de los catalizadores de esta invención se prefiere que el componente de soporte de alúmina y el componente de metal base sólido es pulvericen juntos para proporcionar una mezcla en la cual la porción principal de las partículas sólidas puede tener ventajosamente un tamaño de hasta aproximadamente 10 ó 15 micras. Esta operación puede realizarse en presencia de un líquido, p.ej., un líquido acuoso, y puede estar presente una cantidad suficiente del líquido para que el mismo forme una fase continua en la mezcla, es decir, que la mezcla sea una suspensión. Se prefiere que la mezcla que se somete a pulverización contenga uno o más metales del grupo del platino o sus compuestos, y así el componente metálico del grupo del platino puede combinarse con uno o ambos del componente de soporte de alúmina y el componente de metal base antes de sufrir la pulverización. Alternativamente, o además, el componente metálico del grupo del platino podría cargarse directamente en el dispositivo de pul

1 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 aproximadamente 40 a 55 por ciento en peso. El pH de la suspensión es preferiblemente inferior a aproximadamente 5, y la acidez puede proporcionarse por el uso de una pequeña cantidad de un ácido orgánico o inorgánico soluble en agua o de otros compuestos ácidos solubles en agua, tales como sales. Así, el ácido empleado puede ser ácido clorhídrico o ácido 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 pérdida de metal del grupo del platino del soporte de alúmina y minimizar la reacción del componente de metal base con dicho soporte. La mezcla pulverizada se deposita sobre un soporte de tamaño macroscópico en la fabricación de los catalizadores de esta invención.

20 A fin de depositar los componentes de metal base sólido catalíticamente activador y de soporte de alúmina sobre el soporte de tamaño macroscópico, éste último se puede poner en contacto con una suspensión de los sólidos que puede contener, y que preferiblemente contiene, uno o 25 más componentes metálicos del grupo del platino. Así, el soporte de tamaño macroscópico puede sumergirse una o más veces en una suspensión acuosa, con secados intermedios si se desea, hasta que se ha depositado sobre el soporte la 30 cantidad apropiada de sólidos. Las suspensiones empleadas

1 en la deposición de los componentes de metal base catalíticamente activador y de soporte de alúmina sobre el soporte de tamaño macroscópico contendrán frecuentemente aproximadamente 20 a 60 por ciento en peso de sólidos finamente divididos, preferiblemente aproximadamente 35 a 55 por ciento en peso.

5 En los catalizadores de esta invención, la composición de componente metálico del grupo del platino-componente de metal base-soporte de alúmina se proporciona sobre el soporte de tamaño macroscópico en una cantidad pequeña, por ejemplo, la composición puede comprender aproximadamente 10 0,2 a 35 por ciento en peso referido al soporte macroscópico revestido seco, y preferiblemente este contenido es aproximadamente 3 a 25 por ciento en peso. La composición sobre el soporte macroscópico se halla 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, preferiblemente 15 a temperaturas de al menos aproximadamente 250°C, pero no tan altas que destruyan indebidamente el área superficial del soporte de alúmina, a no ser que se desee hacerlo así en una situación dada.

20 El soporte macroscópico del catalizador constituye generalmente una cantidad principal de la estructura del catalizador combinado, por ejemplo aproximadamente 65 a 99,8 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 25 75 a 97 por ciento en peso, sobre una base seca. El soporte es de tamaño macroscópico, esto es, al menos una de sus dimensiones es como mínimo de aproximadamente 1 mm, preferiblemente como mínimo aproximadamente 2 mm, y el soporte 30

1 puede encontrarse en forma de bolitas, pero se prefieren
los soportes monolíticos. Cuando se trata del tipo monolítico,
el soporte tiene generalmente un área superficial total baja,
menor que aproximadamente 10 ó 20, preferiblemente menos
que aproximadamente 1, metros cuadrados por gramo
5 como se determina por el método BET. Estos soportes de área
superficial baja pueden ser esencialmente catalíticamente
inertes con respecto al sistema de reacción en el que se
emplca el catalizador. Los soportes en forma de bolitas o
de partículas más pequeñas pueden ser del tipo de área
10 superficial baja, esto es, pueden tener áreas superficiales
similares a las indicadas para los soportes monolíticos,
pero los soportes en forma de bolitas pueden tener áreas
superficiales mayores, p.ej. hasta aproximadamente
350 o más, preferiblemente hasta 150 ó 200, metros cuadrados
15 por gramo. El soporte en forma de bolitas puede, por
ejemplo, tener un área superficial de al menos aproximadamente
50 metros cuadrados por gramo, y preferiblemente ninguna
dimensión de las bolitas será mayor que aproximadamente
6,35 ó 12,70 mm. Típicamente, todas las dimensiones de
20 las bolitas son aproximadamente de 0,79 mm a 6,35 mm.

Los soportes monolíticos son del tipo que tiene una pluralidad de conductos que atraviesan una pieza simple del soporte y tiene un área superficial geométrica relativamente alta. Los conductos están abiertos al flujo de los fluidos y no están obstruidos o cerrados herméticamente
25 contra el flujo desde una entrada o una salida separada, y así los conductos son muy largos comparados con el tamaño de cualesquiera poros superficiales, y los fluidos que
30 atraviesan o recorren dichos conductos no están sometidos

1 a una caída de presión excesiva. Preferiblemente, los con
ductos son esencialmente rectos desde su entrada de fluido
hasta su salida de fluido. Por regla general, la dimensión
de la sección transversal principal de los conductos es
al menos aproximadamente 0,1 mm. Los soportes de cataliza-
5 dor monolíticos tienen una estructura de esqueleto unita-
ria de tamaño macroscópico con una dimensión de sección
transversal mínima de al menos aproximadamente 2 cm, p.ej.
en forma de panel.

Los conductos de flujo del soporte monolítico
10 son usualmente canales de pared delgada que proporcionan
una cantidad relativamente grande de área superficial geo-
métrica. Los canales pueden ser de una o más de una diver-
sidad de formas y tamaños de sección transversal. Así, los
canales pueden ser de la forma de sección transversal de,
15 por ejemplo, un trapecio, rectángulo, cuadrado, sinusoides,
hexágono, óvalo, círculo u otra forma, de tal modo que las
secciones transversales del soporte pueden representar un
espectro repetitivo que puede describirse como una estruc-
tura en panel, acanalada o reticular. Las paredes de los
20 canales alveolares tienen generalmente un espesor neces-
ario para proporcionar un cuerpo unitario robusto, y el es-
pesor estará comprendido con frecuencia dentro del inter-
valo de aproximadamente 12,7 a 635 micras. Las estructuras
metálicas pueden tener a menudo un espesor de aproxima-
25 damente 12,7 a 127 micras, mientras que las estructuras cerá-
micas tienen generalmente un espesor de aproximadamente
50,8 a 635 micras. En el caso de los últimos espesores de
pared, las estructuras pueden contener desde aproximadamen-
30 te 15,5 a 155 o más aberturas de entrada de gas para los

1 canales de flujo por centímetro cuadrado de sección trans-
versal y un número correspondiente de canales de flujo de
gas, preferiblemente aproximadamente 23,3 a 77,5 entradas
y canales de flujo de gas por cm^2 . El área abierta de la
sección transversal puede exceder de aproximadamente 60%
5 del área total. El tamaño y las dimensiones del soporte de
los catalizadores de esta invención pueden variarse y la
longitud de los canales de flujo es frecuentemente al me-
nos aproximadamente 12,7 mm.

El soporte puede ser de naturaleza cerámica e
10 incluir, por ejemplo, cordierita, cordierita/alfa-alúmina,
nitruro de silicio, zircón-mullita, espodumeno, alúmina/sí-
lice/óxido de magnesio, silicato de zirconio, sillimanita,
silicatos de magnesio, zircón, petalita, alfa-alúmina y
aluminosilicatos. Aunque el soporte puede ser un producto
15 cerámico de tipo vidrio, preferiblemente no está vidriado
y puede ser esencialmente de forma totalmente cristalina.
Además, la estructura del soporte puede tener una porosi-
dad accesible considerable, en lo que se diferencia de la
porcelana sustancialmente no porosa utilizada para aplica-
20 ciones eléctricas, por ejemplo en las bujías de encendido,
que se caracteriza por tener una porosidad accesible rela-
tivamente pequeña. Así pues, la estructura del soporte
puede tener un volumen de poros de agua de al menos apro-
ximadamente 10% en peso, es decir, que el soporte absorbe-
25 rá esta cantidad de agua cuando se sumerge en las condicio-
nes del ambiente y se separa el agua no absorbida. Tales
soportes se describen, por ejemplo, en la Patente de los
EE.UU. Nº 3.565.830, que se incorpora aquí como anteriori-
30 dad.

1

5

10

15

20

25

30

El soporte de los catalizadores fabricados de acuerdo con esta invención puede ser de naturaleza metálica y estar compuesto de uno o más metales o aleaciones metálicas. Los soportes metálicos pueden tener diversas formas tales como bolitas, rejillas, alambres, o la forma monolítica arriba descrita. Los soportes metálicos preferidos pueden fabricarse a base de las aleaciones de metal base termorresistentes, especialmente de aquéllas en las cuales el hierro es un componente sustancial o principal. Tales aleaciones pueden contener uno o más de níquel, cromo y aluminio, y el total de estos metales puede comprender ventajosamente al menos aproximadamente 15% en peso de la aleación, por ejemplo, aproximadamente 10 a 25% en peso de cromo, aproximadamente 3 a 8% en peso de aluminio y hasta aproximadamente 20% en peso de níquel, por ejemplo al menos aproximadamente 1% en peso de níquel, en caso de que exista cantidad alguna o más que cantidades traza. Las aleaciones preferidas pueden contener cantidades pequeñas o trazas de uno o más metales adicionales tales como manganeso, cobre, vanadio, titanio y análogos. Las superficies de los soportes metálicos pueden oxidarse a temperaturas bastante elevadas, p.ej., al menos aproximadamente 1000°C, para mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación por formación de una capa de óxido sobre la superficie del soporte que es de mayor espesor y de mayor área superficial que la resultante de la oxidación a la temperatura ambiente. La provisión de la superficie oxidada o extendida sobre el soporte de aleación puede mejorar la adherencia del soporte de óxido refractario y de los componentes de metales catalíticamente activadores al

1 - soporte de aleación.

5 Las composiciones catalíticas fabricadas por la presente invención pueden emplearse para activar reacciones químicas, tales como reducciones, metanaciones, reformación con vapor de agua de hidrocarburos y la oxidación de materiales carbonosos, p.ej., monóxido de carbono, hidrocarburos, compuestos orgánicos que contienen oxígeno e hidrógeno, y análogos, para dar productos que tienen un porcentaje en peso más alto de oxígeno por molécula tales como productos de oxidación intermedios, dióxido de carbono y agua; siendo los dos últimos materiales sustancias relativamente inocuas desde un punto de vista de contaminación del aire. Ventajosamente, las composiciones catalíticas pueden utilizarse para proporcionar la separación, a partir de efluentes de escape gaseosos, de componentes de combustibles carbonosos no quemados o quemados sólo parcialmente, tales como monóxido de carbono, hidrocarburos, y productos de oxidación intermedios compuestos principalmente de carbono, hidrógeno y oxígeno o de óxidos de nitrógeno.

20 Aunque puede producirse una cierta oxidación o reducción a temperaturas relativamente bajas, estas reacciones se conducen frecuentemente a temperaturas elevadas de, por ejemplo, al menos aproximadamente 150°C, preferiblemente de aproximadamente 200 a 900°C, y generalmente con la alimentación en fase de vapor. Los materiales que se someten a oxidación generalmente pueden contener carbono, y pueden, por esta razón, denominarse carbonosos. Los catalizadores son útiles, por tanto, para activar la oxidación de hidrocarburos, componentes orgánicos que contienen oxí-

1 geno, y monóxido de carbono, y la reducción de óxidos de
nitrógeno. Estos tipos de materiales pueden estar presen-
tes en gases de escape de la combustión de combustibles
carbonosos, y los catalizadores fabricados por la presen-
te invención son útiles para activar la oxidación o reduc-
5 ción de materiales contenidos en tales efluentes. Los ga-
ses de escape procedentes de los motores de combustión in-
terna que funcionan con combustibles hidrocarburados, así
como otros gases residuales, pueden oxidarse por contacto
con el catalizador y oxígeno molecular que puede estar pre-
10 sente en la corriente de gas como parte del efluente, o
puede añadirse como aire u otra forma deseada que tenga
una concentración de oxígeno mayor o menor. Los productos
resultantes de la oxidación contienen una relación en peso
más alta de oxígeno a carbono que en el material de alimen-
15 tación sometido a la oxidación. Muchos de tales sistemas
de reacción se conocen en la técnica.

Los catalizadores fabricados por esta invención
que contienen uno o ambos de platino y paladio, especial-
mente platino, y uno o más de rodio, rutenio e iridio, es-
20 pecialmente rodio, y un metal base que contiene uno o más
metales que tienen números atómicos de 25 a 28 y renio,
son particularmente útiles en sistemas en los que se desea
realizar simultáneamente oxidación y reducción, por ejemplo,
para reducir los óxidos de nitrógeno mientras que se oxi-
25 dan el monóxido de carbono y los hidrocarburos que pueden
estar presentes en el sistema de reacción. En tales cata-
lizadores, el componente metálico que no pertenece al gru-
po del platino puede ser especialmente óxido de níquel,
30 combinaciones de óxido de níquel con una cantidad menor de

1 -óxido de cobalto u óxido de manganeso basada en la canti-
dad total de estos óxidos presentes, combinaciones de óxi-
dos de cobalto y manganeso, etcótera. Las cantidades de me-
tal del grupo del platino y metal base presentes en tales
5 catalizadores pueden ser como se ha indicado arriba. Estos
sistemas de oxidación y reducción simultáneas pueden hacer
se operar a temperaturas de aproximadamente 400 a 800°C,
usualmente a aproximadamente 450 a 700°C.

Cuando se utilizan los catalizadores de esta in-
vención para reducir los óxidos de nitrógeno y al mismo
10 tiempo oxidar los hidrocarburos y el monóxido de carbono
en gases de escape de motores, tales operaciones pueden
conducirse en tales condiciones que la mezcla que sufre
el tratamiento tenga una relación de aire a combustible
que se aproxima a la relación estequiométrica, esto es,
15 que corresponda a aproximadamente 14,65 (expresada en pe-
so) para la combustión de un combustible hidrocarburado
con una fórmula media $\text{CH}_{1,88}$. Los combustibles con rela-
ciones carbono/hidrógeno diferentes pueden requerir rela-
ciones aire/combustible ligeramente distintas para produ-
cir una mezcla estequiométrica. A fin de evitar confusio-
20 nes al establecer las comparaciones, se ha utilizado la
letra griega λ algunas veces para presentar la interrela-
ción existente entre una relación aire/combustible parti-
cular de una mezcla y la relación estequiométrica. La re-
25 lación aire/combustible se divide por la relación estequio-
métrica, de tal manera que en este sistema $\lambda = 1$ es una
mezcla estequiométrica, $\lambda > 1$ es una mezcla pobre en com-
bustible, y $\lambda < 1$ es una mezcla rica en combustible. Por
ejemplo, para una relación aire/combustible ($\text{CH}_{1,88}$) de
30

1 $14,5, \lambda = 14,5/14,65 = 0,9898.$

5 Cuando se utilizan catalizadores de nueva aportación de la presente invención, con frecuencia aproximadamente 90-100% en volumen de los contaminantes, es decir, hidrocarburos, monóxido de carbono y agua, puede convertirse en dióxido de carbono, agua y nitrógeno por los catalizadores polifuncionales que contienen platino o paladio, rodio, rutenio o iridio, 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, se favorece la reducción de los óxidos de nitrógeno, y si se utiliza una condición pobre en combustible, se favorece la oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos. Aunque estos catalizadores podrían hacerse operar para separar principalmente un solo tipo de contaminante, es una característica de los catalizadores que los mismos pueden convertir la totalidad de los tres contaminantes en compuestos inocuos sin producir sulfuro de hidrógeno, trióxido de azufre o ácido sulfúrico en una proporción importante, si es que se produce alguna, a partir del azufre contenido en el combustible utilizado en el funcionamiento de los motores que son la fuente de los gases tratados. Este resultado puede obtenerse cuando el sistema se hace operar en un intervalo estrecho o "ventana" de relaciones aire/combustible, próximo a la relación aire/combustible estequiométrica. Así, los contaminantes pueden separarse sustancialmente si la relación aire/combustible en el material tratado por contacto con el catalizador es aproximadamente 14,2 a 14,9, preferiblemente

10
15
20
25
30

1 aproximadamente 14,4 a 14,7, como valor promedio y depen-
diendo en alto grado de factores tales como la composición
del combustible. Es factible controlar las variaciones en
la relación aire/combustible de acuerdo con ello. Por ejem-
5 plo, el sistema de suministro de combustible puede contro-
larse por medio de un sensor de oxígeno localizado en el
gas de escape del motor en una posición situada aguas arri-
ba del convertidor catalítico. Las variaciones normales de
un tal sistema de control proporcionan una oscilación con-
10 tinua de la relación aire/combustible alrededor del valor
deseado, cerca de la cantidad estequiométrica. Las varia-
ciones son pequeñas, sin embargo, y la relación media aire/
/combustible permanece generalmente dentro de la ventana
de funcionamiento, excepto durante períodos de funciona-
15 miento cortos que pueden presentarse. En el caso de que
se produzca una desviación más importante fuera de la ven-
tana de funcionamiento, los catalizadores de nueva aporta-
ción serán capaces en general de convertir por completo
sustancialmente cualquiera de los contaminantes que se vea
favorecido por las condiciones, esto es, o bien los óxidos
20 de nitrógeno cuando la relación aire/combustible es rica
en combustible, o bien el monóxido de carbono y los hidro-
carburos cuando la relación aire/combustible es pobre en
combustible. Otra ventaja del funcionamiento de un cata-
lizador polifuncional de la invención con la relación -
25 aire/combustible controlada cerca del valor estequiométri-
co es que se produce una cantidad pequeña o nula de trió-
xido de azufre o ácido sulfúrico por oxidación del dióxi-
do de azufre presente en los gases de escape, y que se
30 produce una cantidad pequeña o nula de sulfuro de hidró-

1 -geno por reducción del dióxido de azufre. Un vehículo equi-
pado de este modo, puede esperarse que cumpla las especifica-
ciones gubernamentales para emisiones de sulfatos en ca-
so de que estén establecidas éstas.

5 A medida que los catalizadores polifuncionales
de la invención se utilizan, su capacidad o actividad pa-
ra activar una reacción dada puede decrecer en cierto gra-
do. Se prefiere que tal actividad siga siendo suficiente
para convertir al menos aproximadamente el 60 o 70% en vo-
lumen de los contaminantes de óxidos de nitrógeno, hidro-
10 carburós y monóxido de carbono 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 atmós-
fera es el objetivo fundamental, puede obtenerse un con-
portamiento aceptable con catalizadores de menor actividad
15 cuando los gases de alimentación son adecuadamente bajos
en el contenido del contaminante de que se trate. Por ejem-
plo, con objeto de satisfacer las especificaciones de emi-
sión del escape, los catalizadores deben retener a lo lar-
go de un período de funcionamiento aceptable, p.o.j., al
20 menos aproximadamente 40225 a 80450 km de recorrido del
vehículo, una actividad sustancial y suficiente para pro-
porcionar gases de escape del motor de combustión interna
cuyos componentes no excedan aproximadamente de 2,11 g/km
de CO, aproximadamente 0,25 g/km de hidrocarburos, y apro-
ximadamente 1,24, o incluso 0,62 g/km de óxidos de nitró-
25 geno cuando los gases sometidos a tratamiento contienen
una cantidad notablemente mayor de un componente dado.

30 En los ejemplos siguientes se ilustran realiza-
ciones de la presente invención.

1

Ejemplo 1

5 Se prepara un cuerpo compuesto de dióxido de cerio-alúmina que contiene platino por mezclado de 10 kg de polvo calcinado de 10% CeO₂ -90% Al₂O₃ en un mezclador con 2 litros de una solución acuosa que contiene platino. El polvo de dióxido de cerio-alúmina tiene una superficie específica total de aproximadamente 115 m²/g, y la solución que contiene platino se prepara diluyendo a 2 litros 1137,6 g de una solución acuosa de hidróxido de ammin-platino que contiene 16% de platino. La solución que contiene platino se pulveriza en el mezclador, y se añaden 100 ml de agua como enjuagado a todo el equipo utilizado para cargar la solución que contiene platino. Se pulveriza 1 litro de una solución acuosa de nitrato de rodio sobre el cuerpo compuesto resultante contenida en el mezclador, so-
15 lución que se prepara diluyendo a 1 litro 63,3 g de una solución acuosa de nitrato de rodio que contiene 9,67 g de rodio. Se añaden luego al mezclador 246 ml de ácido acético glacial diluidos a 400 ml, y se añaden 100 ml de
20 agua como enjuagado del equipo. El polvo resultante contiene aproximadamente 75% de sólidos y 25% de componentes volátiles que están esencialmente absorbidos por completo en los sólidos. Los sólidos pesan 11,035 kg, y típicamente al menos el 90% de las partículas tienen un tamaño inferior a 40 micras, y la mayor parte de las partículas
25 tienen tamaños mayores que 15 micras.

30

Una porción (1194 g) del polvo anteriormente descrito se muele en un molino de bolas durante 16 horas con 104,4 g de polvo de óxido de níquel, 707 ml de agua, 55 ml

- 1 de ácido acético glacial y 3 ml de 1-octanol como supresor de la formación de espuma. El tratamiento en el molino de bolas reduce el tamaño de partícula de la mezcla de tal manera que típicamente al menos el 90% de ellas tiene tamaños inferiores a 10 micras.
- 5 Se sumerge un soporte monolítico de cordierita que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección transversal en la mezcla tratada en el molino de bolas, la cual se diluye con agua para hacerla más adecuada para revestir el substrato monolítico. El exceso de suspensión se elimina del soporte por soplado con aire comprimido, y la pieza de soporte se seca durante 1 hora a 150°C para eliminar el agua libre y se calcina durante 1 hora a 500°C para obtener un catalizador polifuncional acabado (6101-1) que contiene 0,101 g de los sólidos tratados en el molino de bolas por cm^3 .
- 10
- 15

Ejemplo 2

- 20 Otra porción (1194 g) del polvo que contiene platino y rodio descrito en el primer párrafo del Ejemplo 1, se muele en un molino de bolas durante 18 horas con 104,4 g de polvo de óxido de níquel molido en seco, 707 ml de agua, 55 ml de ácido acético glacial y 3 ml de 1-octanol como supresor de espuma. La molienda en el molino de bolas reduce el tamaño de partícula de la mezcla de tal modo que el 90% tiene un tamaño menor que 10 micras. Un soporte monolítico de cordierita que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección transversal se sumerge en la mezcla del molino de bolas, la cual se diluye para darle
- 25
- 30

1 una consistencia más adecuada. El exceso de suspensión se
elimina del soporte por soplado con aire comprimido, y la
pieza de soporte se seca a 150°C para separar el agua li-
bre y se calcina a 500°C para dar un catalizador polifun-
cional acabado (6103-1) que contiene 0,105 g/cm³ de los
5 sólidos tratados en el molino de bolas.

Ejemplo 3

10 Se prepara un cuerpo compuesto de dióxido de cerio-alúmina que contiene platino por mezcla de 210 g de polvo calcinado de 5% CeO₂-95% Al₂O₃ (superficie específi-
ca aproximadamente 110 m²/g) con 120 cm³ de una solución
acuosa que contiene platino obtenida por adición de agua
15 suficiente a 39,62 g de una solución acuosa de hidróxido de amnín-platino que contiene 8,33% de platino, hasta com-
pletar los 120 cm³. El cuerpo compuesto resultante se com-
bina con la totalidad de la solución acuosa de nitrato de
rodio obtenida por dilución de 0,959 g de una solución de
nitrato de rodio (18,14% Rh) con agua a 40 cm³. Se añaden
20 25 cm³ de ácido acético glacial a la mezcla, en la que esen-
cialmente la totalidad de los líquidos están absorbidos por
los sólidos. El polvo resultante tiene 90% en tamaños de
partícula menores de 40 micras.

25 El polvo se muele en un molino de bolas durante
19 horas con 24 gramos de polvo de óxido de níquel y 63 cm³
de agua. El tratamiento en el molino de bolas reduce el ta-
maño de partícula de la mezcla de tal modo que el 90% es
menor de 10 micras. La mezcla del molino de bolas se diluye
30 con agua para dar una suspensión adecuada para revestir un

1 -substrato monolítico. Un soporte monolítico de cordierita
que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por
cm² de sección transversal se sumerge en la mezcla del mo-
lino de bolas diluida. El exceso de suspensión se elimina
del soporte por soplado con aire comprimido, y la pieza de
5 soporte se seca para eliminar el agua libre y se calcina a
500°C durante 2 horas para dar un catalizador polifuncio-
nal (23 ssp) que contiene 0,122 g/cm³ de los sólidos tra-
tados en el molino de bolas.

10

Ejemplo 4

Se prepara un cuerpo compuesto de dióxido de ce-
rio-alúmina que contiene platino por mezcla de 210 g de
polvo calcinado de 5% CeO₂-95% Al₂O₃ (superficie especifi-
15 ca, aproximadamente 110 m²/g) con 59,69 g de una solución
acuosa de hidróxido de ammin-platino que contiene 6,45% de
platino. La totalidad de la solución es absorbida por los
sólidos. El cuerpo compuesto resultante se combina con 2,32
g de una solución acuosa de nitrato de rodio que contiene
20 8,44% de rodio y la totalidad de la solución es absorbida
por la composición. Se añade a los sólidos que contienen
platino y rodio una mezcla obtenida por combinación de
44 cm³ de ácido acético glacial con 43,96 g de carbonato
de níquel. El polvo resultante tiene 90% en tamaños de
25 partícula menores que 40 micras. El polvo se muele en un
molino de bolas durante 19 horas. El tamaño de partícula
de la mezcla se reduce de tal modo que el 90% es menor de
10 micras. La mezcla molida en el molino de bolas se dilu-
30 ye con agua para dar una suspensión que es más adecuada

1 para revestir un sustrato monolítico. Un soporte monolítico de cordierita que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección transversal se sumerge en la mezcla del molino de bolas diluida. El exceso de suspensión se elimina del soporte por soplado con aire comprimido, y la pieza de soporte se seca para eliminar el agua libre y se calcina a 500°C durante 2 horas para dar un catalizador polifuncional (1 ssp) que contiene $0,106 \text{ g/cm}^3$ de los sólidos tratados en el molino de bolas.

10 Ejemplo 5

15 Se prepara un cuerpo compuesto de dióxido de cerio-alúmina que contiene platino por mezcla de 0,5 kg de polvo calcinado de 5% CeO_2 -95% Al_2O_3 (superficie específica de aproximadamente $115 \text{ m}^2/\text{g}$) con una solución acuosa que contiene platino. La solución de platino contiene 9,009 g de platino como hidróxido de ammin-platino y está diluida a 400 cm^3 por adición de agua desionizada. El cuerpo compuesto resultante se mezcla con una solución acuosa de nitrato de rodio obtenida por dilución a 50 cm^3 de 2,6141 g de solución de nitrato de rodio que contiene aproximadamente 18,14% de rodio. Se añaden después a la composición 45 cm^3 de ácido acético glacial, y la totalidad de los líquidos es absorbida por los sólidos. Al menos el 90% del polvo resultante tiene tamaños menores de 40 micras.

25 El polvo anteriormente descrito se muele en un molino de bolas durante 17 horas con 66,7 g de polvo de óxido de níquel y 150 ml de agua. La molienda en el molino de bolas reduce el tamaño de partícula de la mezcla de

1 tal modo que el 90% es menor de 10 micras.

La mezcla molida en el molino de bolas se diluye con agua para hacerla más adecuada para revestir un sustrato monolítico. Un soporte monolítico de cordierita que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección transversal se sumerge en la mezcla tratada en el molino de bolas y diluida. El exceso de suspensión se elimina del soporte por soplado con aire comprimido, y la pieza de soporte se seca a 120°C para separar el agua libre y se calcina a 500°C durante 0,25 horas a fin de dar un catalizador polifuncional (30 ssp) que contiene 0,107 g/cm^3 de los sólidos tratados en el molino de bolas.

Ejemplo 6

15 Se prepara un cuerpo compuesto de dióxido de cerio-alúmina que contiene platino por mezcla de 2 kg de polvo calcinado de 5% CeO_2 -95% Al_2O_3 (superficie específica de aproximadamente 115 m^2/g) con una solución acuosa que contiene platino. La solución se obtiene por dilución a 1500 cm^3 de 438,0 cm^3 de una solución acuosa de hidróxido de ammin-platino que contiene 64,1 g de platino. El cuerpo compuesto resultante se mezcla con una solución acuosa de nitrato de rodio producida por dilución a 100 cm^3 de 15,5 g de una solución acuosa de nitrato de rodio que contiene 2,81 g de rodio. Se añaden después a la composición 140 cm^3 de ácido acético glacial, y la totalidad de los líquidos es absorbida por los sólidos. El polvo resultante pesa aproximadamente 3740 g, y el 90% tiene un tamaño menor de 40 micras.

1 Una porción (935 g) del polvo anteriormente des-
crito se muele en molino de bolas durante 16 horas con 29,9
g de polvo de óxido de níquel, 29,9 g de óxido de zinc y
250 cm³ de agua. Se añaden 25 cm³ de ácido acético glacial
y 50 cm³ de agua desionizada y se continúa la molienda du-
5 rante 1 hora. Se añaden aproximadamente 50 ml de agua como
lavado. La molienda en el molino de bolas reduce el tamaño
de partícula de la mezcla de tal manera que el 90% es menor
de 10 micras. Un soporte monolítico de cordierita que con-
tiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm² de
10 sección transversal se sumerge en la mezcla del molino de
bolas. El exceso de suspensión se elimina del soporte por
soplado con aire comprimido, y la pieza de soporte se seca
a 110°C durante una noche para separar el agua libre y se
calcina a 500°C durante 15 minutos para dar un catalizador
15 polifuncional (1B SSP) que contiene aproximadamente 0,110
g/cm³ de los sólidos tratados en el molino de bolas.

Ejemplo 7

20 Otra porción del polvo que contiene platino y
rodio (935 g) que se produce como se describe en el Ejem-
plo 6 se muele en un molino de bolas durante una noche con
59,8 g de óxido de cobalto y 250 cm³ de agua. Se añaden 50
ml de agua y se continúa la molienda durante 20 minutos.
25 Se retiran luego 550 ml del contenido del molino y se añ-
den al mismo 15 ml de ácido acético glacial y 10 ml de agua
desionizada. Se continúa la molienda durante 15 minutos.
La molienda en el molino de bolas reduce el tamaño de par-
30 tícula de la mezcla de tal manera que el 90% es menor de

1 10 micras. Un soporte monolítico de cordierita que contiene
aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección
transversal se sumerge en la mezcla tratada en el molino
de bolas. El exceso de suspensión se elimina del soporte por
5 soplado con aire comprimido, y la pieza de soporte se seca
a 110°C para separar el agua libre y se calcina a 500°C du-
rante aproximadamente 1 hora para dar un catalizador poli-
funcional (1D ssp) que contiene $0,106 \text{ g/cm}^3$ de los sólidos
tratados en el molino de bolas.

10

Ejemplo 8

Se prepara un cuerpo compuesto de dióxido de ce-
rio-alúmina que contiene platino y paladio por mezcla de
1 kg de polvo calcinado de $5\% \text{ CeO}_2 - 95\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ (superficie
15 específica de aproximadamente $115 \text{ m}^2/\text{g}$) con 800 cm^3 de
una solución que contiene platino y paladio que de este
modo es absorbida completamente por los sólidos. La solu-
ción se obtiene por dilución a 800 cm^3 de una combinación
de $28,4 \text{ cm}^3$ de una solución de ácido cloroplatínico (5,68
20 g de Pt) y $283,6 \text{ cm}^3$ de una solución de cloruro de pala-
dio (2,836 g de Pd). Se añaden después 30 cm^3 de una solu-
ción de hidrato de hidrazina y son absorbidos completamen-
te por los sólidos. La última solución se obtiene por di-
lución de 5 cm^3 de una solución de hidrato de hidrazina al
25 85% con agua hasta un volumen de 30 cm^3 . La mezcla se mue-
le después en un molino de bolas con la adición de 50 cm^3
de ácido acético glacial, 100 cm^3 de agua y 118,7 g de óxi-
do de níquel. Después de un corto período de molienda, se
añaden 100 cm^3 de agua y se continúa la molienda durante
30

1 una noche. Más del 90% de los sólidos de la suspensión
tiene un tamaño de partícula menor de 10 micras. Un soporte
te monolítico de cordierita que contiene aproximadamente
46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección transversal se
5 sumerge en la mezcla tratada en el molino de bolas. El ex
ceso de suspensión se elimina del soporte por soplado con
aire comprimido, y la pieza de soporte se seca a 110°C pa
ra eliminar el agua libre y se calcina al aire a 500°C du
rante aproximadamente 1/4 de hora para dar un catalizador
polifuncional (15 ssp) que contiene aproximadamente 0,122
10 g/cm^3 de los sólidos tratados en el molino de bolas.

Ejemplo 9

Se prepara un cuerpo compuesto de dióxido de
15 cerio-alúmina que contiene platino por mezcla de 5102 g
de polvo calcinado de 5% CeO_2 -95% Al_2O_3 (que incluye 102
g de agua) en un mezclador con 2 litros de una solución
acuosa que contiene platino. El polvo de dióxido de cerio-
-alúmina tiene una superficie específica total de aproxi-
20 madamente $115 \text{ m}^2/\text{g}$, y la solución que contiene platino se
obtiene por dilución a 1198 ml de 399,7 g de una solución
acuosa de hidróxido de amin-platino que contiene 15,17%
de platino. La solución que contiene platino se pulveriza
en el mezclador, y a continuación se efectúa un enjuagado
25 del equipo con 50 ml de agua. Se pulverizan 600 ml de una
solución acuosa de nitrato de rodio en el cuerpo compuesto
resultante contenida en el mezclador, y esta solución se
obtiene por dilución a 600 ml de 42,2 g de una solución
30 acuosa de nitrato de rodio que contiene 13,05% de rodio.

1 - Se añaden luego 117 ml de ácido acético glacial diluidos
a 300 ml al mezclador, y se agregan 50 ml de agua después
del ácido acético como enjuagado del equipo. El polvo re-
sultante que ha absorbido esencialmente por completo los
5 líquidos pesa 7257 g, contiene 70,2% de sólidos y 29,8%
de materias volátiles, y el 90% es menor de 40 micras.

Una porción (1231 g) del polvo anteriormente
descrito se muele en un molino de bolas durante 16 horas
con 136 g de polvo de óxido de níquel (76,3% Ni), 633 ml
de agua, 55 ml de ácido acético glacial y 3 ml de 1-octanol
10 como supresor de espumas. La molienda en el molino de bolas
reduce el tamaño de partícula de la mezcla de tal manera
que el 90% tiene un tamaño menor de 12 micras.

La mezcla tratada en el molino de bolas se dilu-
ye con agua para hacerla más adecuada para aplicación a un
15 soporte monolítico. Un soporte monolítico de cordierita
que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por
 cm^2 de sección transversal se sumerge en la mezcla del mo-
lino de bolas diluida. Se elimina el exceso de suspensión
del soporte por soplado con aire comprimido, y la pieza de
20 soporte se seca a 150°C para eliminar el agua libre y se
calcina a 500°C para dar un catalizador polifuncional (2521)
que contiene $0,132 \text{ g/cm}^3$ de los sólidos tratados en el mo-
lino de bolas.

25

Ejemplo 10

30

Otra porción (1231 g) del polvo que contiene pla-
tino y rodio cuya preparación se describe en el primer pá-
rrafo del Ejemplo 9 se muele en molino de bolas durante

1 16 horas con 136 g de polvo de óxido de níquel sinterizado
(76,3% de Ni), 638 ml de agua, 55 ml de ácido acético gla-
cial y 3 ml de 1-octanol como supresor de espumas. La mo-
lienda en el molino de bolas reduce el tamaño de partícula
de la mezcla de tal manera que el 90% es menor de 10 micras.
5 La suspensión resultante tiene aproximadamente 47% de sólidos.
Se añaden 187 ml de agua a la mezcla del molino de bo-
las, y se sumerge un soporte monolítico de cordierita que
contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de
10 sección transversal en la mezcla del molino de bolas dilui-
da. Se elimina el exceso de suspensión del soporte por so-
plado con aire comprimido, y la pieza de soporte se seca
a 150°C para separar el agua libre y se calcina a 500°C pa-
ra dar un catalizador polifuncional (2522) que contiene -
0,130 g/cm^3 de los sólidos tratados en el molino de bolas.

15

Ejemplo 11

Otra porción (1231 g) del polvo que contiene pla-
tino y rodio cuya preparación se describe en el primer pá-
rrafo del Ejemplo 9 se muele en un molino de bolas durante
20 16 horas con 440 gramos de polvo de acetato de níquel -
(23,6% Ni), 638 ml de agua, 55 ml de ácido acético glacial
y 3 ml de 1-octanol como supresor de espumas. La molienda
en el molino de bolas reduce el tamaño de partícula de la
25 mezcla de tal manera que el 90% es menor de 10 micras. La
mezcla tratada en el molino de bolas se diluye con agua,
y un soporte monolítico de cordierita que contiene aproxi-
madamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección trans-
30 versal se sumerge en la mezcla del molino de bolas diluida.

13108

1 El exceso de suspensión se elimina del soporte por soplado con aire comprimido. La pieza de soporte se seca a 150°C para eliminar el agua libre y se calcina a 500°C para dar un catalizador polifuncional (2524) que contiene 0,130 g/cm³ de los sólidos tratados en el molino de bolas.

5

Ejemplo 12

10 Otra porción (1231 g) del polvo que contiene platino y rodio cuya preparación se describe en el primer párrafo del Ejemplo 9 se muele en molino de bolas durante 16 horas con 328 g de polvo de formiato de níquel (31,6% Ni), 638 ml de agua, 55 ml de ácido acético glacial y 3 ml de 1-octanol como supresor de espumas. La molienda en el molino de bolas reduce el tamaño de partícula de la mezcla de tal manera que el 90% es menor de 10 micras. Se añaden 250 ml de agua para facilitar la extracción de la suspensión del molino de bolas. La mezcla molida en el molino de bolas se diluye con 125 ml de agua, y un soporte monolítico de cordierita que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm² de sección transversal se sumerge en la mezcla del molino de bolas diluida. El exceso de suspensión se elimina por soplado del soporte con aire comprimido, y la pieza de soporte se seca a 150°C para separar el agua libre y se calcina a 500°C para dar un catalizador polifuncional (2525) que contiene 0,134 g/cm³ de los sólidos tratados en el molino de bolas.

25

30

1

Ejemplo 13

Se prepara un cuerpo compuesto de dióxido de cerio-alúmina que contiene platino por mezcla de 4048 g de polvo calcinado de $5\% \text{ CeO}_2 - 95\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ (98,8% de sólidos) en un mezclador con una solución acuosa que contiene platino. El polvo de dióxido de cerio-alúmina tiene una superficie específica total de aproximadamente $115 \text{ m}^2/\text{g}$, y la solución que contiene platino se obtiene por dilución a 901 ml de 319,7 g de una solución acuosa de hidróxido de ammin-platino que contiene 15,17% de platino. La solución que contiene platino se pulveriza en el mezclador, y se añaden 34 ml de agua como un enjuagado a todo el equipo utilizado para cargar la solución que contiene platino. Se pulverizan 416 ml de una solución acuosa de nitrato de rodio sobre el cuerpo compuesto resultante en el mezclador, y esta solución se obtiene por dilución a 416 ml de 33,1 g de una solución acuosa de nitrato de rodio que contiene 13,32% de rodio. Se añaden luego al mezclador 94 ml de ácido acético glacial diluidos a 174 ml, y se agregan 34 ml de agua como enjuagado del equipo. El polvo resultante que ha absorbido esencialmente por completo los líquidos, contiene 76% de sólidos y 24% de componentes volátiles, y el 90% es menor de 40 micras.

25

30

Una porción (1095 g) del polvo arriba descrito se muele en un molino de bolas durante 16 horas con 168 g de polvo de hidróxido de níquel, 741 cm^3 de agua, 56 cm^3 de ácido acético glacial y 3 cm^3 de 1-octanol como supresor de espumas. La molienda en el molino de bolas reduce el tamaño de partícula de la mezcla de tal manera que el

1 90% es menor de 10 micras. Se añaden 200 ml de agua al molino para facilitar la extracción de la mezcla.

5 La mezcla molida en el molino de bolas se diluye con agua, y un soporte monolítico de cordierita que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección transversal se sumerge en la mezcla del molino de bolas diluida. El exceso de suspensión se elimina del soporte por soplado con aire comprimido, y la pieza de soporte se seca a 150°C para separar el agua libre y se calcina a 500°C para dar un catalizador polifuncional (4828) que
10 tiene $0,110 \text{ g/cm}^3$ de los sólidos tratados en el molino de bolas.

Ejemplo 14.

15 Una mezcla que contiene 863 g de $5\% \text{ CeO}_2$ -95% Al_2O_3 calcinado (99% de sólidos) que tiene una superficie específica total de aproximadamente $115 \text{ m}^2/\text{g}$ se muele en un molino de bolas en vaso de molino húmedo durante 16 horas con 147 g de polvo de óxido de níquel (99% de sólidos),
20 927 ml de agua, 60 ml de ácido acético glacial y 3 ml de 1-octanol como supresor de espumas. La mezcla resultante contiene aproximadamente 50 % de sólidos y 50% de materias volátiles.

25 Se lleva a cabo una segunda operación similar de molienda con bolas, y las dos mezclas molidas con bolas se ponen en un frasco de 7 1/2 litros, junto con 200 ml de agua que se añaden como enjuagado del equipo. Después de ello, con buena agitación, se añaden 86,9 g de una solución acuosa de H_2PtCl_6 . La solución que contiene platino
30

1 tiene 20,7 g de platino. Se añaden a la mezcla, con agita-
ción, 33,7 g de una solución acuosa de cloruro de rodio
que contiene 1,882 g de rodio. Se hace pasar sulfuro de
hidrógeno a través de la suspensión acuosa resultante du-
rante aproximadamente 15 minutos y después de ello el cuer-
5 po compuesto se mezcla durante 45 minutos utilizando un
mezclador neumático.

Un soporte monolítico se cordierita que contiene
aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección
transversal se sumerge en la mezcla molida en el molino de
10 bolas, la cual se diluye con agua para facilitar el reves-
timiento del substrato monolítico. El exceso de suspensión
se elimina del soporte revestido por soplado con aire com-
primido. El soporte revestido se seca a 150°C para separar
el agua libre, y se calcina a 500°C para dar un catalizador
15 polifuncional (2953-5) que contiene $0,132 \text{ g/cm}^3$ de los só-
lidos tratados en el molino de bolas.

Ejemplo 15

20 Se preparó un cuerpo compuesto que contenía óxi-
do de níquel, platino, rodio y dióxido de cerio-alúmina,
proporcionando en un molino de bolas los siguientes ingre-
dientes: 863 g de polvo calcinado de $5\% \text{ CeO}_2$ - $95\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ -
23
(99% de sólidos), 147 g de óxido de níquel, 60 ml de ácido
25 acético glacial, 3 ml de 1-octanol como supresor de espu-
mas, 830 ml de agua, 43,4 g de solución de H_2PtCl_6 (que
contenía 23,81% de platino), 53,8 g de solución de RhCl_3
(que contenía 1,75% de rodio). El cuerpo compuesto total
30 pesa 2000 g, de cuya cantidad 1011 g corresponde a sólidos.

1 dos.

La mezcla anteriormente descrita con 100 ml de agua adicionales se muele en un molino de bolas durante 16 horas. La molienda en el molino de bolas reduce el tamaño de partícula de la mezcla de tal manera que típicamente al menos el 90% es menor de 10 micras.

Un soporte monolítico de cordierita que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección transversal se sumerge en la mezcla del molino de bolas, la cual se diluye con agua para facilitar el revestimiento del substrato monolítico. El exceso de suspensión se elimina de la estructura por soplado con aire comprimido, y el soporte revestido se seca a 150°C para dar un catalizador polifuncional acabado (2954-1) que contiene $0,132 \text{ g/cm}^3$ de los sólidos tratados en el molino de bolas.

15

Ejemplo 16

Se repite el Ejemplo 15, excepto que se hace pasar sulfuro de hidrógeno a través de la mezcla contenida en el molino de bolas durante 15 minutos con agitación, después de lo cual la mezcla se agita durante 45 minutos. El soporte revestido y calcinado (2955-3) contiene $0,129 \text{ g/cm}^3$ del revestimiento catalítico.

25

Ejemplo 17

Se prepara un cuerpo compuesto de dióxido de cerio-alúmina que contiene rodio y platino por adición a un molino de bolas de 100 g de polvo calcinado de 5%

30

- 1 CeO_2 -95% Al_2O_3 (99% de sólidos) junto con 60 ml de ácido acético glacial, 3 ml de 1-octanol como supresor de espumas, 87,0 g de una solución acuosa de H_2PtCl_6 que contiene 23,77% de platino, 33,6 g de una solución acuosa de cloruro de rodio que contiene 1,88 g de rodio, y 829 ml de agua.
- 5 La mezcla se muele durante 16 horas. El polvo de dióxido de cerio-alúmina tiene una superficie específica total de aproximadamente $115 \text{ m}^2/\text{g}$, y antes de la molienda típicamente al menos el 90% de las partículas son menores de 40 micras. La mayor parte de las partículas tienen tamaños mayores de 15 micras. La mezcla molida resultante se vierte en un vaso de precipitados, tiene un peso de 1716 g, y contiene aproximadamente 44,5% de sólidos y 55,5% de materias volátiles. Los sólidos pesan 764 g, con inclusión de 17,24 g del metal precioso. A continuación se añaden 28 ml de hidrazina, mezclando concienzudamente, al vaso de precipitados que contiene la suspensión.
- 10
- 15

- 20 Se prepara un cuerpo compuesto separado de dióxido de cerio-alúmina que contiene óxido de níquel, por mezcla de 715 g de polvo calcinado de 5% CeO_2 -95% Al_2O_3 (99% de sólidos) en un molino de bolas con 294 g de óxido de níquel (99% de sólidos), 60 ml de ácido acético glacial y 3 ml de 1-octanol como supresor de espumas, y 927 ml de agua. La suspensión molida resultante se vierte en un vaso de precipitados y tiene un peso de 1658 g, de los cuales el 46,7% o 774 g son sólidos.
- 25

- 30 La composición que contiene rodio y platino de 764 g (expresada en sólidos) se mezcla a fondo con 764 g (expresado en sólidos) de la composición que contiene óxido de níquel diluida con 150 ml de agua. Un soporte mono-
- 30

1 lítico de cordierita que contiene aproximadamente 46,5' con
ductos de flujo por cm^2 de sección transversal se sumerge
en la mezcla tratada en el molino de bolas, la cual se ha
diluido con agua para facilitar el revestimiento del subs-
trato monolítico. El exceso de suspensión se elimina del
5 soporte revestido por soplado con aire comprimido, y la
pieza se seca a 150°C , para eliminar el agua libre y se cal-
cina a 500°C para dar un catalizador polifuncional acabado
(8715-7) que contiene $0,130 \text{ g/cm}^3$ de los sólidos tratados
en el molino de bolas.

10

Ejemplo 18

Se preparan dos cuerpos compuestos de dióxido de
cerio-alúmina que contienen platino y rodio por mezcla en
15 cada uno de 2 vasos separados de los ingredientes siguien-
tes: 863 g de polvo calcinado de 5% CeO_2 -95% Al_2O_3 (99% de
sólidos), 60 ml de ácido acético glacial, 3 ml de 1-octa-
nol como supresor de espumas, 927 ml de agua, 43,5 g de una
solución acuosa de H_2PtCl_6 que contiene 23,77% de platino
20 y 16,8 g de una solución acuosa de cloruro de rodio que
contiene 5,59% de rodio. Típicamente, al menos el 90% de
las partículas de cada vaso tienen un tamaño menor de 40
micras, y la mayor parte de las partículas tienen tamaños
mayores de 15 micras.

25

Después de moler en un molino de bolas las mez-
clas descritas anteriormente durante 16 horas, los metales
del grupo del platino se fijan por adición de 18,0 ml de
hidrazina (solución al 85%) a cada mezcla. Después de mez-
clar a fondo, se añaden 147 g de óxido de níquel (99% de
30

1 sólidos) a cada vaso y se continúa la molienda durante 8 horas. Después de ello, se reúnen los productos molidos.

Un soporte monolítico de cordierita que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección transversal se sumerge en la mezcla reunida molida en el
5 molino de bolas, la cual se ha diluido con agua para facilitar el revestimiento del substrato monolítico. El exceso de suspensión se elimina del soporte revestido por soplado con aire comprimido, y la pieza de soporte se seca a 150°C para dar un catalizador polifuncional acabado (8716-11)
10 que contiene 0,131 g/cm^3 de los sólidos tratados en el molino de bolas.

Ejemplo 19

15 Se preparan dos cuerpos compuestos cada uno de los cuales contiene 863 g de polvo calcinado de 5% --
CeO₂ -95% Al₂O₃ (99% de sólidos) que tiene una superficie específica total de aproximadamente 115 m^2/g , 147 g de
20 polvo de óxido de níquel (99% de sólidos), 927 ml de agua, 60 ml de ácido acético glacial y 3 ml de 1-octanol como supresor de espumas. Cada una de las mezclas resultantes contiene típicamente al menos 90 por ciento de las partículas con un tamaño inferior a 40 micras. Se muelen ambas
25 mezclas en molino de bolas durante 16 horas, con lo que las partículas disminuyen de tamaño, de tal manera que al menos el 90% son menores de 10 micras.

Se mezcla luego una solución acuosa que contiene platino con una porción del cuerpo compuesto molido en el
30 molino de bolas (883 g de sólidos). La solución que contie

1 ne platino está constituida por 77 g de una solución acuosa de H_2PtCl_6 que contiene 23,77% de platino. Se hace borbotear después hidrazina (29,3 ml) a través de la solución con agitación continua durante aproximadamente 1 hora con adición de 100 ml de agua.

5 A una segunda porción del cuerpo compuesto molido en el molino de bolas, que contiene 883 g de sólidos, se añaden 29,67 g de una solución acuosa de cloruro de rodio que contiene 1,66 g de rodio. Después de mezclar durante 5 minutos, se añaden 2,7 ml de hidrazina. La composición se agita durante 1 hora y la segunda composición que contiene rodio se mezcla con la primera composición que contiene platino durante 10 minutos.

15 Un soporte monolítico de cordierita que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección transversal se sumerge en la mezcla que contiene los metales del grupo del platino, la cual se ha diluido con agua para facilitar el revestimiento del sustrato monolítico. El exceso de suspensión se elimina del soporte revestido por soplado con aire comprimido, y la pieza se seca a $150^\circ C$ para separar el agua libre y se calcina a $500^\circ C$ para dar un catalizador polifuncional acabado (8717-16) que contiene $0,130 g/cm^3$ de los sólidos tratados en el molino de bolas que contienen platino y rodio.

25

Ejemplo 20

30 Se prepara un cuerpo compuesto de dióxido de cerio-alúmina que contiene platino por mezcla de 0,5 kg de polvo calcinado de 5% CeO_2 -95% Al_2O_3 (superficie espe-

1 cífica de aproximadamente $115 \text{ m}^2/\text{g}$) con una solución acuosa que contiene platino. La solución que contiene platino se obtiene por mezcla de 42,1 g de solución de hidróxido de ammin-platino que contiene 6,4 g de platino y dilución de la mezcla a 350 cm^3 por adición de agua desionizada. El

5 cuerpo compuesto resultante se mezcla y se combina con una solución acuosa de nitrato de rodio obtenida por dilución a 60 cm^3 de 3,2421 g de solución de nitrato de rodio que contiene aproximadamente 18,14% de rodio. Se añaden luego 35 cm^3 de ácido acético glacial a la composición, y la totalidad de los líquidos es absorbida por los sólidos. Al

10 menos el 90% del polvo resultante tiene un tamaño de partícula menor de 40 micras. El polvo se muele en un molino de bolas durante 24 horas con 73,0 g de polvo de óxido de níquel y 150 ml de agua. La molienda en el molino de bolas

15 reduce el tamaño de partícula de la mezcla de tal manera que el 90% es menor de 10 micras.

La mezcla molida en el molino de bolas se diluye con agua para hacerla más adecuada para revestir un sustrato monolítico. Un soporte monolítico metálico libre de grasa que contiene aproximadamente 46,5 conductos de flujo por cm^2 de sección transversal se sumerge en la mezcla tratada en el molino de bolas diluida. El exceso de suspensión se elimina del soporte por soplado con aire comprimido, y la pieza de soporte se seca a 110°C durante 16

20 horas para eliminar el agua libre, y se calcina a 500°C durante 1 hora para dar un catalizador polifuncional (38 ssp) que contiene $0,126 \text{ g}/\text{cm}^3$ de los sólidos tratados en el molino de bolas.

30 Los catalizadores de los ejemplos anteriores se

1 ensayan en lo referente a actividad de oxidación y reduc-
ción utilizando un gas sintético de escape 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
5 hidrocarburos, 2000 partes por millón de NO y el resto de
nitrógeno (todas estas cantidades están expresadas en vo-
lumen). El gas de escape sintético se hace pasar en con-
tacto con el catalizador en una serie de relaciones de aire
a combustible (A/F), típicamente a VHSV (velocidad espacial
10 horaria en volumen) de 100000 y con temperaturas de entra-
da de aproximadamente 500°C y 650°C. Todos los resultados
de la tabla siguiente muestran el comportamiento de los
catalizadores después que cada uno de ellos se ha utiliza-
do durante un corto período de tiempo para purificar los
15 gases de escape sintéticos procedentes de un motor de re-
lación aire-combustible controlada. En los casos en que se
realiza más de una operación utilizando un catalizador par-
ticular, se presentan únicamente los resultados de la últi-
ma operación, ya que se cree que estos resultados se obtie-
nen en condiciones que están comprobadas y controladas con
20 mayor precisión. Los últimos resultados, por esta razón,
se consideran como un reflejo más exacto del comportamien-
to de los catalizadores de que se trate. Las conversiones
para monóxido de carbono, NO e hidrocarburos, así como el
25 porcentaje de amoníaco producido a partir de NO, se indi-
can en la tabla siguiente:

1 5 10 15 20 25 30

TABLA I

Porcentaje de NH₃ a partir de NO₃

Porcentaje de conversión

Ejemplar No. Catalizador Número Operación Temperatura de Entrada

A/F NO CO HC

58

11

100

99

98

81

91

100

98

100

100

88

99

100

0

(continúa)

13108 30 25 20 15 10 5 1

Ejem plo Nº	Cataliza dor Numero	Opera- ción Numero	Temperatu- ra de Entra- da, °C	A/F	NO	CO	Porcentaje de conversión		Porcentaje de NH ₃ a partir de NO
							NO	CO	
2	6103-1	597	650	14,6	42	99	100	100	2
				14,7	14	99	100	100	
				14,9	3	99	100	100	
				14,2	95	75	100	100	
				14,5	96	96	100	100	
				14,6	55	99	100	100	
				14,7	19	99	100	100	
				14,9	0	99	100	100	
				3	23SSP	183	500	14,2	
14,5	100	95	100					100	
14,6	75	99	100					100	
14,7	44	99	100					100	
14,9	14	99	100					100	

(continúa)

13108

30

25

20

15

10

5

1

Ejemplor Nº	Cataliza dor	Operación Número	Temperatura de Entrada, °C	A/F	NO	Porcentaje de conversión		Porcentaje de NH ₃ a partir de NO _x
						CO	HC	
3	23SSP	185	650	14,2	99	75	100	61
				14,5	99	94	100	8
				14,6	76	100	100	
				14,7	23	100	100	
				14,9	0	100	99	
4	1SSP	812	500	14,2	99	87	100	100
				14,5	99	97	100	3
				14,6	59	97	100	
				14,7	33	99	100	
				14,9	2	99	99	
4	1SSP	814	650	14,2	99	81	100	56
				14,5	99	95	100	3
				14,6	41	99	100	
				14,7	8	99	100	

(continúa)

30 25 20 15 10 5 1

Eje No	Cataliza dor Número	Opera- ción Número	Temperatu- ra de Extra- da, °C	A/F	NO	Porcentaje de conversion		Porcentaje de NH ₃ a partir de NO _x
						CO	HC	
5	30SSP	660	500	14,9	0	99	99	
				14,2	92	55	47	65
				14,5	97	93	69	32
				14,6	39	98	100	
				14,7	10	98	99	
				14,9	0	98	99	
5	30SSP	662	650	14,2	97	69	86	5
				14,5	96	95	93	0
				14,6	49	98	100	
				14,7	7	98	100	
				14,9	0	98	100	

(continúa)

30 25 20 15 10 5 1

Ejem- plo Nº	Cataliza- dor Número	Opera- ción Número	Temperatu- ra de Entra- da, °C	A/F	NO	Porcentaje de conversión		Porcentaje de NH ₃ a partir de NO ₃
						CO	HC	
6	1BSSP	199	500	14,2	99	58	84	100
				14,5	99	87	94	37
				14,6	99	94	94	
				14,7	74	99	94	
6	1BSSP	201	650	14,9	15	99	69	
				14,2	99	58	96	80
				14,5	99	83	81	6
				14,6	99	95	76	
7	1DSSP	993	500	14,7	25	99	89	
				14,9	0	99	99	
				14,2	100	81	100	66
				14,5	100	95	100	8
				14,6	75	100	95	
				14,7	39	100	95	
				14,9	13	103	93	

(continúa)

Ejemplo No	Catalizador Número	Operación Número	Temperatura de Entrada, °C	A/F	NO	CO	Porcentaje de conversión		Porcentaje de NH ₃ a partir de NO _x
							HG	HG	
7	1DSSP	995	650	14,2	97	75	100	100	43
				14,5	97	93	100	100	1
				14,6	77	100	100	100	
				14,7	12	100	100	100	
				14,9	0	100	99		
8	15SSP	993	500	13,4	99	50	63	61	
				14,6	96	77	78	11	
				14,8	96	93	89	6	
				15,0	23	96	74		
				15,3	5	96	74		
9	2521	510	500	14,2	81	45	4	57	
				14,5	96	95	24	18	
				14,6	85	100	100		
				14,7	16	100	100		
				14,9	0	100	100		

(continúa)

13108

Ejem- plo Nº	Cataliza- dor Número	Opera- ción Número	Temperatu- ra de Entra- da, °C	A/F	NO	Porcentaje de conversion		HC	Porcentaje de NH a partir de NO _x 3
						CO	HC		
9	2521	512	650	14,2	98	58	34	33	
				14,5	99	91	52	13	
				14,6	97	100	97		
				14,7	13	100	100		
				14,9	0	100	100		
10	2522	507	500	14,2	88	47	9	43	
				14,5	98	92	34	11	
				14,6	99	100	90		
				14,7	22	100	100		
				14,9	0	100	100		
10	2522	509	650	14,2	99	55	41	11	
				14,5	100	91	70	0	
				14,6	99	98	95		
				14,7	26	98	99		
				14,9	0	98	99		

(continúa)

30 25 20 15 10 5 4

Ejempl No	Cataliza dor Numero	Opera- ción Numero	Temperatu- ra de Entra da, °C	A/F	NO	Porcentaje de conversión		Porcentaje de NH ₃ a partir de NO
						CO	HC	
11	2524	132	500	14,2	95	77	74	63
				14,5	99	92	69	23
				14,6	99	100	81	
				14,7	44	100	100	
11	2524	134	650	14,2	99	65	65	19
				14,5	99	90	75	4
				14,6	99	97	83	
				14,7	25	100	99	
12	2525	136	500	14,9	0	100	99	
				14,2	100	72	72	54
				14,5	100	91	80	15
				14,6	100	98	88	
				14,7	40	98	99	
				14,9	7	98	99	

(continúa)

13108

30

25

20

15

10

5

1

Ejem- plo Nº	Cataliza- dor Número	Opera- ción Número	Temperatu- ra de Entra- da, °C	A/F		NO	Porcentaje de conversión		Porcentaje de NH ₃ a partir de NO ₃
				A/F	NO		CO	H ₂	
12	2525	138	650	14,2	100	62	70	12	
				14,5	99	90	77	0	
				14,6	99	97	82		
				14,7	50	98	99		
				14,9	0	98	99		
14	2953-5	346	500	14,2	84	40	3	47	
				14,5	96	90	18	15	
				14,6	96	98	61		
				14,7	38	100	100		
				14,9	0	98	100		
14	2953-5	348	650	14,2	98	55	29	18	
				14,5	99	90	46	5	
				14,6	98	98	85		
				14,7	11	100	100		
				14,9	0	98	100		

(continúa)

60

Hoja núm.

Ejem- plo Nº	Cataliza- dor Número	Opera- ción Número	Temperatu- ra de Entra- da, °C	A/F	NO	Porcentaje de conversión		Porcentaje de NH ₃ a partir de NO
						CO	HC	
15	2954-1	5347	500	14,2	91	44	7	47
				14,5	97	90	25	15
				14,6	98	100	95	
				14,7	17	100	100	
15	2954-1	5349	650	14,9	4	100	100	
				14,2	99	62	49	11
				14,5	99	91	61	2
				14,6	98	98	94	
16	2955	351	500	14,7	11	100	100	
				14,9	0	100	100	
				14,2	80	44	4	43
				14,5	96	91	22	15
16	2955	351	500	14,6	96	98	80	
				14,7	13	93	100	
				14,9	0	98	100	

13108

30

25

20

15

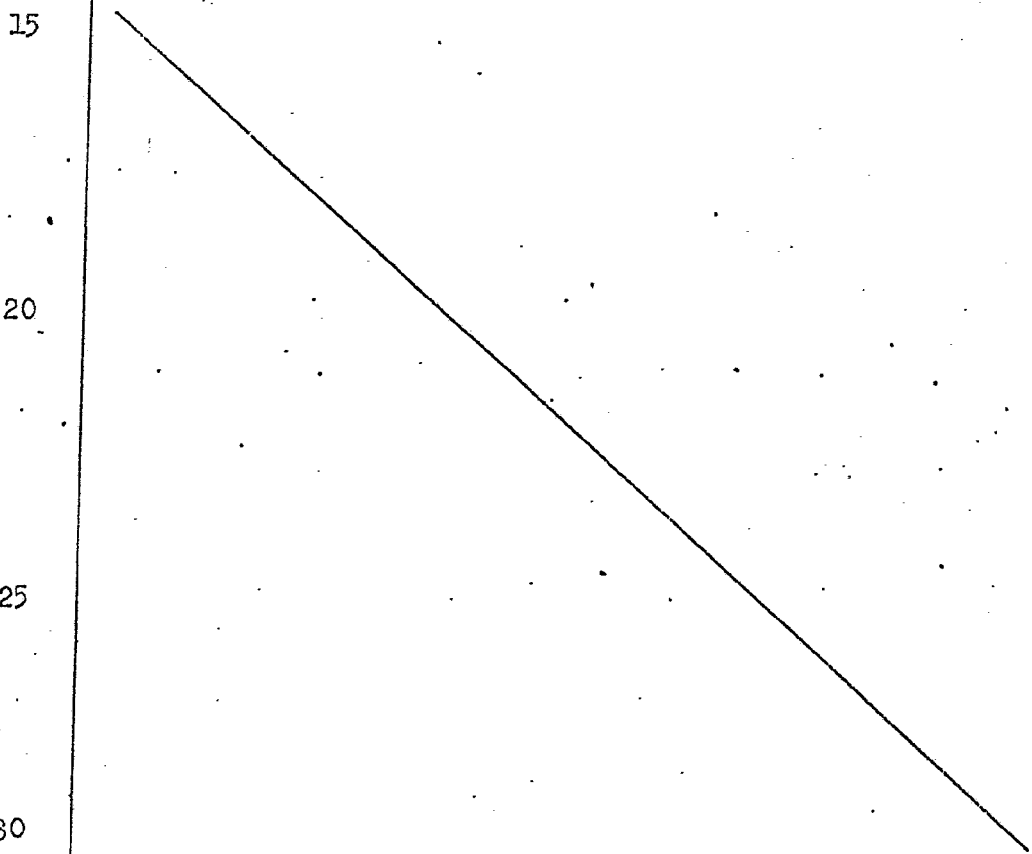
10

5

1

Ejem- plo Nº	Cataliza- dor Número	Opera- cion Número	Temperatu- ra de Entra- da, °C	A/F	MO	Porcentaje de conversion		Porcentaje de NH ₃ a partir de NO
						CO.	HC	
16	2955	353	650	14,2	97	67	48	15
				14,5	98	92	60	3
				14,6	94	98	93	
				14,7	11	98	99	
				14,9	0	98	99	
19	8717	5355	500	14,2	77	44	2	32
				14,5	99	89	14	8
				14,6	96	98	90	
				14,7	35	98	99	
				14,9	10	98	95	
19	8717	357	650	14,2	99	55	26	11
				14,5	99	91	43	2
				14,6	99	98	82	
				14,7	17	98	82	
				14,9	0	100	100	

1 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 metálicos del grupo del platino y de metales base
catalíticamente activadores y un soporte de alúmina en un
5 catalizador que tiene un soporte de tamaño macroscópico
constituido por partículas. Otros componentes tales como
componentes de metales catalíticamente activadores, sopor-
tes de óxidos refractarios, estabilizadores y similares,
10 pueden añadirse a los catalizadores por diversos procedi-
mientos, y la conveniencia de hacerlo así puede depender
de varias consideraciones, por ejemplo, el coste de fabri-
cación, o la naturaleza, características de comportamiento
u otras propiedades del catalizador deseado para uso en una
situación dada.



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

03089

1ª.- Un método para convertir simultáneamente los componentes de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno en una corriente gaseosa, que comprende poner en contacto dicha corriente gaseosa en condiciones que convierten dichos componentes en dióxido de carbono, agua y nitrógeno, con cantidades controladas, aproximadamente estequiométricas, de oxígeno y una composición catalítica que tiene un material catalíticamente activador que comprende un componente de soporte de alúmina finamente dividido y un componente sólido finamente dividido y catalíticamente activador que contiene uno o más miembros seleccionados del grupo constituido por metales base que tienen un número atómico de 25 a 28 y renio, y un componente metálico del grupo del platino catalíticamente activador, comprendiendo dicho metal del grupo del platino uno o ambos de platino y paladio, y uno o más de rodio, rutenio e iridio, estando depositado dicho material catalíticamente activador sobre un soporte sólido de tamaño macroscópico, estando presentes dichos uno o más metales base en dicha composición catalítica en una cantidad mayor que dichos metales del grupo del platino, preparándose dicho catalizador por depositación sobre dicho soporte sólido de

1 tamaño macroscópico de un componente sólido finamente dividido que contiene uno o más miembros seleccionados del grupo constituido por metales base que tiene un número atómico de 25 a 28 y renio, y un componente de soporte de alúmina sólido y finamente dividido, y mantenimiento de una cantidad principal de dicho metal base en forma sólida a todo lo largo de la fabricación de dicha composición catalítica.

5
10 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que en dicho catalizador el platino constituye la cantidad principal del metal del grupo del platino.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que en dicho catalizador dicho metal del grupo del platino comprende platino y rodio.

15 4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que dicho componente de soporte de alúmina y dicho componente de metales base se mezclan previamente y la mezcla resultante se deposita sobre dicho soporte sólido de tamaño macroscópico.

20 5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que dicho componente de metal base que se mezcla con un componente de soporte de alúmina comprende un óxido o un compuesto que contiene oxígeno que forma un óxido cuando se descompone térmicamente.

25 6ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el que en dicho catalizador el platino constituye la cantidad principal del metal del grupo del platino.

30 7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que en dicho catalizador dicho metal del grupo del platino comprende rodio y platino.

1 8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
6ª, en el que en dicho catalizador el óxido de metal base
representa aproximadamente 1 a 10 por ciento en peso de
dicho catalizador, expresado en metal base.

5 9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que en dicho catalizador dicho soporte es mono-
lítico.

10 10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
4ª, en el que dicho soporte de tamaño macroscópico es un
soporte monolítico, dicho componente de alúmina es una alú-
mina activada estabilizada y finamente dividida, dichos
miembros de metal base comprenden uno o más de entre óxidos
de níquel, cobalto y manganeso, dicho componente metálico
del grupo del platino comprende rodio y una cantidad prin-
15 cipal de platino y se mezcla previamente con dicho compo-
nente de óxido de metal base y dicho componente de soporte
de alúmina, dicho componente de soporte de alúmina, dicho
componente metálico del grupo del platino y dicho componen-
te de óxido de metal base, mezclados, se pulverizan en una
20 suspensión acuosa, y la suspensión pulverizada se deposita
sobre dicho soporte monolítico, representando dicho compo-
nente de óxido de metal base aproximadamente 1 a 10% en pe-
so de dicho catalizador, expresado en metal base.

25 11ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
10ª, en el que en dicho catalizador dicha alúmina estabi-
lizada comprende dióxido de cerio-alúmina.

12ª.- "Un método para convertir simultáneamente
los componentes de monóxido de carbono, hidrocarburos y
óxidos de nitrógeno en una corriente gaseosa".

1

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

Esta Memoria consta de sesenta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 09. AGO. 1979

P.A.

Fernando de Elzaburo
For Poder.