

caso 2.

Patente Española

MEMORIA

descriptiva sobre "Un procedimiento de fabricación de un catalizador"

POR

Charles Plucker.

DE

Uccle-lez-Bruxelles,

Bélgica.



El presente invento se refiere a catalizadores en general, pero en particular a los que se utilizan en la fase de la fabricación sintética del amoníaco (preferentemente por el procedimiento Jahn), en la que se hace pasar sobre un catalizador gas que contenga CO, mezclado con vapor de agua en cantidades graduadas, a consecuencia de lo cual el vapor se descompone poniendo hidrógeno en libertad, sensiblemente en una medida tal que, por cada volumen de óxido de carbono que se transforma por oxidación en un volumen de ácido carbónico se produzca simultáneamente un volumen de hidrógeno. Se dá generalmente como fórmula de la reacción la siguiente: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. El objeto del presente invento es producir un catalizador apropiado, eficaz y de duración, de aplicación especial en la citada fase de dicha operación.

La característica principal de este nuevo catalizador consiste en que se le dá la forma de tabletas o taruguitos o bloques compactos compuestos de un gran número de partículas muy finas de materia catalítica, la cual no es de por sí coherente en estado seco sino que se mantiene en un estado de cohesión relativamente permanente en forma de tabletas por medio de una compresión ejercida en una medida que asegure la conservación de la forma y de la coherencia durante el empleo, a la par que se conserva el grado de porosidad suficiente para obtener una acción catalítica potente y prolongada.

Los catalizadores de la clase a que se refiere el presente invento, han venido utilizándose hasta hoy en día en un estado incoherente o granulado, o bien se les ha dado una forma cuando estaban en estado húmedo, y se les ha mantenido aglomerados con ayuda de un ligante o aglutinante o de ingredientes líquidos. No obstante, cada una de estas formas de catalizadores de uso conocido adolece de defectos en ciertos sentidos según se verá a continuación. El recurrente ha descubierto que los inconvenientes resultantes de la forma en que la materia catalítica se hallaba en los convertidores según la práctica de antiguo, podían ser eliminados provocando la coherencia de los cuerpos catalíticos mediante una presión



ejercida mientras que la materia se hallaba en estado seco, y que tratando la materia de esta manera se puede obtener un catalizador de una eficacia y de una duración muy grandes.

Contrariamente a lo que era de suponer, esta coherencia producida inicialmente por presión, es conservada por las partículas del catalizador a pesar de la alta temperatura las grandes velocidades de los gases y las reacciones químicas que tienen lugar en el recipiente de reacción o el convertidor, y que la forma relativamente densa y compacta del catalizador, no perturba, la actividad de las partículas de este. La preparación de la materia catalítica puede, desde luego, hacerse con arreglo a cualesquiera procedimientos conocidos o preferidos, pudiendo, sin embargo citarse algunos ejemplos de formas especiales de proceder que pueden ser ventajosas.

Primer ejemplo: Se toma hierro en forma de clavos o de virutas de taladro o recorte, o en las dos formas, y se disuelve en ácido nítrico, siendo una proporción tipo la siguiente: 68 kilogramos de hierro y 560 kilogramos de ácido nítrico a 40° Beaumé. A la solución de nitrato de hierro así obtenida, se añade una cantidad relativamente pequeña de una solución de bicromato de potasio, formada por ejemplo, de 12 kilogramos de bicromato y 154 kilogramos de agua, utilizándose esta última en parte para disolver el bicromato y en parte para diluir el ácido. Se añade luego poco a poco y en exceso, carbonato de magnesio sólido triturado (magnesita). Bastarán unos 544 kilogramos. El hierro es precipitado por una parte de la magnesita la cual, desde este punto de vista, debe ser considerada como un precipitante, y el hierro precipitado se deposita sobre la magnesita en exceso, constituyendo este exceso de magnesita el cuerpo o el vehículo del hierro depositado. El producto resultante es una especie de lodo o fango poroso que contendrá el agua del líquido de reacción. Este producto se calienta luego poco a poco en un horno de cuba hasta unos 200° a 300° C, para expulsar el agua y una parte del



ácido nítrico, siendo luego elevado, en un horno de reverbero, a una temperatura máxima de unos 700° C hasta que la emanación de humos y vapores haya cesado prácticamente. El producto así obtenido puede considerarse como una mezcla de óxidos de hierro y de magnesio, que es de naturaleza dura o rozante, acompañada de pequeñas cantidades de potasio y de cromo procedente del bicromato de potasio. Se tritura el producto en seco hasta que pueda pasar por completo a través de un tamiz de 12 mallas por pulgada cuadrada, y se comprime luego este producto molido para hacer de él cuerpos coherentes o tabletas, preferentemente a una presión de unos 850 a 1050 kilogramos por centímetro cuadrado de la superficie de las tabletas. Una prensa del tipo conocido por el nombre de "máquina de comprimir tabletas de Stokes", es la que mejor conviene para esta operación de moldeado o conglomeración si bien a causa de la naturaleza dura y raspante de la materia catalítica que hay que poner en forma de tabletas, las prensas de esta clase deben estar invertidas en lo que respecta a los punzones o saca-bocados y los asientos de las matrices. Los comprimidos, tabletas o píldoras, como se les quiera llamar, afectan de preferencia, la forma usual y presentan una superficie periférica cilíndrica y dos caras convexas. Esta forma de tableta es la que se considera como la de mayor solidez y menos expuesta a desmunazarse o desmoronarse que las tabletas de forma esférica o plana. Una tableta que tenga sobre poco más o menos las dimensiones de 1 centímetro de diámetro, unos 5 milímetros de espesor en el centro y alrededor de 3 milímetros en el borde (que viene a ser un volumen de 0.3 de centímetro cúbico) y que pese cerca de $\frac{1}{2}$ gramo, reunirá desde luego las características de una tableta² producida con arreglo al presente invento. El grado de compresión puede, además, ser indicado por el hecho de que mientras que una cantidad medida de 100 cc. de la materia a comprimir pesa, aproximadamente de 60-70 gramos, según el grosor medio de los granulos, 100 cc. de la materia moldeada en forma de tabletas y medida de la misma manera, pesan próximamente 100 gramos,



pero la densidad de las tabletas mismas es en realidad 1,65 sobre poco mas o menos. El grado de porosidad de las tabletas está indicado por el hecho de que 1 cc. de materia en tabletas, absorbe alrededor de 0,45 cc. de agua. Es de notar que en las operaciones antedichas, toda la materia catalítica producida es utilizada en las tabletas, ya este finamente triturada o en granos relativamente gruesos, siendo cernido el conjunto a través de un tamiz de 12 mallas y luego utilizado. Antes de ahora esta materia se solia tamizar después de haber sido triturada, y una pequeña fracción, por ejemplo la que pasa a través de un tamiz de 4 mallas y quedaba sobre uno de 16 mallas, era considerada como el producto acabado y definitivo. Ahora bien esta manera de proceder, no tan solo suponía una merma o desperdicio considerable de materias finas (merma que se eleva en algunos casos hasta el 40% del hierro total), sino que el catalizador no daba resultados satisfactorios en su aplicación industrial, en razón a que las partículas o granulos del catalizador se disgregaban en el convertidor, hasta tal punto que al cabo de breve tiempo la resistencia a la salida del gas era tan grande que se hacia necesario retener y tamizar el catalizador a fin de separar de él las materias finas. Al cabo de breve rato era preciso empezar a tamizar de nuevo. Sin embargo, todas estas dificultades, todas estas mermas y todos los inconvenientes indicados, se evitan mediante el empleo del catalizador en forma de tabletas anteriormente descrito.

Segundo ejemplo: Se toman 300 gramos de clavos de hierro y se disuelven en un ligero exceso de ácido nítrico. La solución de nitrato de hierro así obtenida se echa luego en 10 gallones de agua, a la cual se habrán añadido de antemano 3 litros de una solución de amoníaco a 26° Baumé. Este amoníaco desempeña un papel semejante al del carbonato de magnesio que reacciona en el primer ejemplo es decir, que provoca la precipitación de hidróxido de hierro. Se deja que este se deposite y se le lava por decantación en agua; después se filtra, se seca y se eleva a 500° C. La materia así tratada, que presenta en ese momento la forma de un polvo



ordinario, se humedece añadiéndola 10% de su peso de agua, es pasada por un tamiz de 20 mallas, secada a una temperatura de 100° C y luego comprimida, en su estado seco, en bloques pastillas o tabletas coherentes como en el primer ejemplo.

Tercer ejemplo: En los dos ejemplos que preceden, el hidróxido de hierro, se obtiene por el tratamiento de una materia tal como los clavos de hierro. En el presente caso se toma una materia bruta tal como la hematita que encierra hierro en forma de sesquióxido ($Fe_2 O_3$) y se mezcla con hidróxido de potasio, agua y magnesita. Se disuelven por ejemplo, 7,5 gramos de hidróxido de potasio (de calidad industrial) en agua y se les mezcla con 107,5 gramos de hematita y con 630 gramos de magnesita a fin de obtener una pasta uniforme. La hematita deberá ser de calidad tipo, tal como la que se vende con la marca Eimer & Amend. La pasta es después secada en un baño de vapor y calentada luego en un horno de mufla, primeramente por espacio de cuatro horas a una temperatura de 500° a 525° C, y luego durante dos horas y media a una temperatura de 525° a 700° C, y por último, durante una hora a una temperatura de 700° C a 715° C. La materia calcinada es comprimida entonces en forma de tabletas en estado seco y pulverulento, de la misma manera que queda descrita anteriormente. En el presente ejemplo, también, la magnesita sirve de vehículo para el hierro y el potasio, (o el potasio y el manganeso en el caso de emplearse permanganato de potasio).

El empleo de cuerpos comprimidos o tabletas, tales como los que se producen con arreglo al presente invento, ofrecen numerosas ventajas sobre los catalizadores en forma de granulos o de briquetas, cuyo uso ha venido hasta ahora siendo tan recomendado para aplicaciones similares. Cuando estos cuerpos granulados son empleados en estado suelto, es decir, sin aglomerar, oponen, como ya hemos dicho una resistencia que aumenta por momentos al peso de los gases, y no tarda en cesar su acción como catalizadores eficaces. Por otra parte, cuando a los catalizadores se les dá la forma de



briquetas por medio de un aglutinante o en estado húmedo, la temperatura reinante durante la reacción catalítica, (o en el curso de tratamientos preparatorios) dá origen a la formación de vapores en el interior de la masa, y tiende de este modo además, a romper, deformar y deshacer los cuerpos catalíticos. En cambio, las tabletas o comprimidos análogos producidos por medio del presente procedimiento y que no encierran, por consiguiente, ingredientes líquidos, pastosos o que puedan destruirse por vaporización, no experimentan modificación alguna apreciable en el curso de la reacción catalítica. No se desmenuzan ni se disgregan fácilmente, y dado caso que una tableta o pastilla se rompa, la rotura no llega, por lo general a destruir la tableta por entero ni a convertirla en polvo sino que la divide tan solo en trozos más pequeños. Y aun en el supuesto de que un determinado número de partículas se llegaran a reducir completamente a polvo, la proporción relativa de este polvo en la totalidad de la masa de las tabletas restantes no ejercerá efecto alguno perjudicial o destructor ni menoscabará en lo mas mínimo la acción catalítica. La solidez y la duración mayores del catalizador en forma de tabletas, son probablemente debidas en parte al hecho de que al estar las partículas secas cuando se las comprime, se hallan en cierto modo empotradas, por decirlo así, una en otra y apretadas fuertemente entre sí, mientras que cuando una substancia líquida o pastosa se halla presente en una operación de moldeado o de compresión, las partículas del catalizador se mantienen espaciadas o aisladas por dicha sustancia, de una manera mas o menos definitiva. El nuevo catalizador en forma de tabletas es tambien mas eficaz en razón a que conserva su poder catalítico durante más tiempo y con menor porcentaje de merma que todos los productos similares hasta ahora conocidos. Un catalizador que resiste durante un largo periodo de tiempo, como el de tabletas, evita, como es natural, la pérdida que ocasiona la interrupción en el funcionamiento de la instalación durante el periodo necesario que requiere el tener que retirar con mas o menos frecuencia el catalizador



contenido en el convertidor para reemplazarle. Además, el catalizador en forma de tabletas puede ser transportado en recipientes o envases ordinarios tales como barricas y manipulado a pala o por medios equivalentes, sin necesidad de tomar precauciones especiales para evitar una desintegración perjudicial de las tabletas, y cuando, por una razón cualquiera se desee retirar el catalizador del convertidor, esta operación se puede hacer también sin desintegración importante, y las materias finas que se acumulan en el convertidor; a las que pueden resultar de dichas manipulaciones, pueden ser transformadas de nuevo en un catalizador satisfactorio, sometiéndolas simplemente a una nueva compresión, como si se tratase de una substancia catalítica nueva.

La materia puesta en tabletas conforme al presente invento es, como ya se ha dicho, dura y raspante, y con anterioridad al presente invento, no se sabía que esta materia pudiera ser puesta en forma de tabletas sin ayuda de un aglutinante, sin restar nada de su porosidad al producto definitivo; como tampoco era sabido que esta materia pudiera ser acumulada o reunida en un bloque coherente bajo el efecto de una simple compresión y sin necesidad de conglomerante o sustancia adherente alguna, conservando los comprimidos su forma comprimida a la alta temperatura en los gases de la retorta o del convertidor catalítico, y aún en el caso de permanecer en dicho estado no se sabía por cuanto tiempo sería, y hasta se ignoraba si en esta forma de tabletas relativamente densa y sin la formación de conductos debidos a la vaporización de materias u otra causa en la tableta, sería posible que los comprimidos conservasen la suficiente porosidad para que pudieran funcionar debidamente como materia catalítica.

El presente invento establece, no tan solo que la aglomeración de la materia seca, dura y raspante es posible y que las tabletas son de larga duración y conservan la necesaria porosidad; sino que, además la forma de tableta que se dá al catalizador ofrece otras muchas ventajas que no reunían las formas de catalizador hasta ahora empleadas. Se puede sacar



partido de los descubrimientos en los cuales se fundamenta el presente invento, en cualquier otra operación catalítica en que haya que resolver problemas mas o menos similares y en la que el empleo de un catalizador en forma de tableta puede ser ventajoso.

Aún cuando se han citado ejemplos en los que el catalizador consiste en determinadas substancias designadas por sus nombres, o bien contienen dichas substancias, se sobreentiende que el invento no se limita a estos tipos o variedades particulares de materia catalítica, siempre y cuando que la materia no se oponga a su adaptación a la forma de tabletas, o no tenga una composición que dé lugar, en forma de tabletas, a un estado de cosas que no sea conveniente, o poco o nada satisfactorio. Así, pues, aún cuando se haya hecho mención del hierro en cada uno de los ejemplos citados, se podrá emplear otra cualquier substancia catalítica que no sea el hierro; en casos apropiados. Cuando se trate de una materia de la clase del hierro, esta expresión abarca todos los equivalentes.

Donde quiera que en el curso de la presente memoria se haga alusión al hecho de que la compresión se efectúa cuando las partículas estén en estado seco, se sobreentiende desde luego que la presencia de un poco de humedad o de líquido no es por eso excluida, siempre y cuando que el líquido no obre de manera que impida o entorpezca la operación de compresión anteriormente descrita, u ocasione la rotura o disgregación de las tabletas formadas, o la pérdida de esta forma, a consecuencia de la generación de gases u otra causa.

Tambien debe admitirse por supuesto que, aun cuando en cada uno de los tres ejemplos concretos, que hemos expuesto se prescriba el quemado o calcinación como fase precedente de la formación de las tabletas, el presente invento comprende y abarca las tabletas hechas de una materia que se someta a la calcinación después de habersela dado la forma de tabletas. En este caso puede ocurrir que haya un cierto desprendimiento de materia vaporizable, pero con



todo y con eso dicha materia no es emanada de manera que pueda llegar a destruir las tabletas; estas, por el contrario adquieren, al parecer, mas dureza cuando son tratadas de esta manera. Las temperaturas empleadas para la preparación de la materia a fin de darla la forma de tabletas y las temperaturas subsiguientes a que son sometidas las tabletas pueden, desde luego, ser modificadas tambien dentro de límites amplios sin apartarse por ello del espíritu y alcance del presente invento.

N O T A .

=====

Habiendo ya descrito y detallado con toda amplitud la naturaleza de mi invento asi como la manera de llevarlo a cabo en la práctica debo hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento, y lo que constituye la esencia del mismo y por lo que solicito patente de *INTRODUCCION* por cinco años en España es por: "Un procedimiento de fabricación de un catalizador"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Un comprimido de materia catalítica al cual se le dá coherencia por compresión de pequeñas partículas en estado seco, poroso para los gases a catalizar y que conserva su compacidad o densidad después de haber estado expuesto a los gases de catalisis en presencia del calor durante largo tiempo.

2º.- Un catalizador que contiene una materia apropiada al tratamiento de gases que contengan CO en la fase en que este último, en presencia de vapor de agua, es oxidado en CO₂ y reemplazado por hidrógeno, siendo dicha materia del género del hierro y comprimida en estado seco para darla la forma de un cuerpo compacto y coherente, permeable a los gases de la catalisis.

3º.- Un catalizador con arreglo a la reivindicación 2º, en el que la materia comprimida en seco comprende una substancia del género del hierro y un soporte o una substancia, o ambas cosas, que no es del genero del hierro.



4^a.- *Un catalizador con arreglo a las reivindicaciones precedentes, comprimido en forma de pequeñas tabletas, cada una de las cuales puede afectar la forma de un cuerpo relativamente plano o aplastado cuyas grandes superficies son ligeramente convexas.*

5^a.- *Un procedimiento que consiste en tratar una materia apropiada al empleo como materia catalítica, de manera que puedan formarse de ella tabletas coherentes por compresión en estado seco, poniendo de estas suerte las partículas de la materia en relación íntima, y obteniéndose cuerpos coherentes, sólidos y de duración, pero sin que sean lo suficiente porosos para admitir los gases de la catalisis.*

6^a.- *Un procedimiento con arreglo a la reivindicación 5^a, para la preparación de una materia catalítica de la clase del hierro, caracterizándose por el hecho de que dicha materia se seca y se comprime al estado de tabletas mientras que se halla todavía seca y en estado de división muy fina.*

7^a.- *Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 5^a y 6^a caracterizándose por el hecho de que la compresión de la substancia catalítica en estado seco tiene lugar bajo una presión de unos 850 a 1050 kilogramos por centímetro cuadrado.*

8^a.- *Un catalizador y su procedimiento de fabricación tal y como quedan substancialmente descritos.*

"Un procedimiento de fabricación de un catalizador", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de diez hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 9 de Noviembre de 1927.

Charles Plucker.

P.P.

Por el
D. SANTOS LA CERDA