

P - 11.000

Nº 3438 Case 5

209673

209673

- 6 JU



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INTRODUCCION

en

ESPAÑA

por DIEZ años

a nombre de EUGENE JULES HOUDRY, de nacionalidad norteamericana, residente en Mill Creek Road, Ardmore, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE  
"ESTRUCTURAS CATALITICAS".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

La bibliografía sobre los catalizadores de oxidación es abundante, y los autores de esta bibliografía indican metales o sus óxidos como catalizadores de oxidación buenos o excelentes, como sigue: berilio, cerio, cromo,



209673

cobalto, iridio, cobre, hierro, plomo, litio, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, paladio, platino, rutenio, plata, torio, estaño, titanio, tungsteno, vanadio, cinc y circonio.

5 Para que operen eficazmente esos metales o sus óxidos, deben estar finamente divididos en partículas extremadamente pequeñas, lo que puede lograrse, por ejemplo, por descomposición térmica de sus sales, o por formación de gel a través de una reacción química.

10 Hemos utilizado una gran variedad de catalizadores en diversos ensayos experimentales, principalmente en lo que puede especificarse como su aplicación a motores de combustión interna en los cuales un gas oxigenado es puesto en contacto con un combustible hidrocarburodo en presencia de dicho catalizador para efectuar catalíticamente la oxidación sin llama o explosión, y en que el  
15 producto se utiliza como fluido motor para impulsar, con eficacia de combustión total o máxima, el elemento transmisor de potencia del motor.

20 Los catalizadores de oxidación de este carácter son aptos para la fabricación de dióxido de carbono y agua a partir de una mezcla combustible-aire con el fin de producir calor y fuerza con eficacia total de combustión bajo una amplia gama de condiciones, algunas de cuyas adaptaciones se especifican luego. La naturaleza operativa  
25 de tales catalizadores no depende de la composición o construcción del catalizador, sino que, como hemos descubierto, después de probar muchos tipos diferentes de catalizadores



209673

sobre una amplia gama de condiciones, la composición y la estructura del catalizador que aquí se describe y reivindica posee ventajas decisivas en comparación con otros tipos de catalizadores. Un catalizador ideal debe tener las

5 cualidades siguientes: actividad máxima; estabilidad física; conservación de la actividad del catalizador durante un período de tiempo lo bastante largo para responder a las exigencias comerciales o, menos preferiblemente, facilidad de restauración de la actividad; capacidad para operar sobre

10 una amplia gama de composición de los gases portadores de oxígeno-combustible, amplias gamas de temperatura y de presión, y amplias gamas de la velocidad de la mezcla aire-combustible sobre o a través del catalizador; y resistencia a la contaminación.

15 Un catalizador que incorpora el invento comprende un soporte de porcelana o de un equivalente de la misma, es decir, un soporte que, al igual que la porcelana, sea impermeable, resistente físicamente y capaz de sostener golpes bruscos de temperatura, por ejemplo, un cilindro ranurado o perforado, hecho del material usado en la

20 fabricación de bujías de motor, cuyo soporte está montado sólidamente en una forma similar a la usada en la fijación de bujías en un motor de combustión interna; en segundo lugar, un base de alúmina activa o magnesia activa, pero

25 que puede sustituirse por óxido de berilio y óxido de torio, y de peso muy pequeño en comparación con el peso del soporte, depositado, o dispersado, como película, sobre el so-



209673

5     porte, y en tercer lugar, una cantidad determinada de meta-  
les catalíticos activos finamente divididos o sus óxidos  
depositada sobre la base activa y que, en orden de deseabi-  
lidad, comprenden platino, rutenio, paladio, plata y cobre,  
10   o combinaciones tales como plata-cromo, cobre-cromo y cobre-  
manganeso, o , menos deseablemente, metales tales como co-  
balto y níquel cuyos sulfatos pueden ser así reducidos. El  
cobalto y el níquel muestran buena actividad catalítica al  
principio, pero se paralizan más rápidamente por la forma-  
15   ción de sulfato que el cobre en condiciones operativas or-  
dinarias. Los óxidos de hierro, cromo, plomo y manganeso  
son menos activos. Los otros metales catalizadores especi-  
ficados en la bibliografía muestran poca reacción hasta  
temperaturas de reacción de 900°C para la oxidación de hi-  
drocarburos o de monóxido de carbono.

En muchas aplicaciones es impracticable, a  
fin de asegurar resultados comerciales satisfactorios,  
usar metales o sus óxidos a menos que estén finamente dis-  
persados sobre una base del carácter especificado. El peso  
20   de la base activa debe ser al menos de medio miligramo, y  
no más de 3 miligramos, por centímetro cuadrado de super-  
ficie de soporte de la porcelana expuesta a los reactivos,  
estando la mejor proporción entre 1 y 2 miligramos de base  
activa por centímetro cuadrado de la superficie de soporte.

25     Hemos ensayado muchas bases distintas de las  
especificadas, y entre ellas, por ejemplo, óxidos de samio,  
litio, cerio, silicio y circonio. Muchas de estas bases per-



209673

miten a los metales catalíticos depositados simplemente iniciar la reacción, mientras que las otras bases de la composición que se acaba de enunciar son perjudiciales para la reacción. Por ejemplo, cuando la reacción se inicia con una de esas bases, el catalizador resulta inactivo en tiempo relativamente corto.

Un soporte de porcelana puede hacerse de alúmina prácticamente pura. Este tipo de soporte es completamente impenetrable cuando se calcina a temperatura muy alta, y perfectamente satisfactorio. Usamos también un soporte de porcelana hecho de magnesia y alúmina; es decir, dos componentes que son favorables a la reacción. Este tipo de soporte de porcelana no necesita cocerse a temperatura tan alta como el de alúmina casi pura y, por consiguiente, es menos costoso.

En cualquiera de las realizaciones especificadas en el párrafo anterior, elegimos la película de base activa de la misma composición que el soporte de porcelana, de manera que el coeficiente de expansión de la película de base activa sea igual al coeficiente de expansión del soporte de porcelana. Debe entenderse entonces que la película de base activa es alúmina, o magnesia, u óxido de berilio, u óxido de torio, o una combinación de estos materiales en proporción que corresponde a la proporción usada en la fabricación del soporte de porcelana.

Debe entenderse que, aunque, como arriba se ha dicho, el soporte y la base son de la misma composición,



209673

la alta temperatura a la cual el soporte de alúmina, o el soporte de magnesia y alúmina, es sometido para producir un soporte de "porcelana", destruye sustancialmente su actividad como catalizador, de modo que, aun cuando el soporte y la base son de la misma composición, esta última es la única que funciona como catalizador, siendo el soporte catalíticamente inactivo. Si el soporte y la base poseyeran ambos actividad catalítica, o si ninguno de ellos poseyera actividad catalítica, la estructura no incorporaría el invento.

Debe entenderse que los soportes de porcelana hechos de alúmina y de sílice podrían ser los mejores para otro tipo de reacción; por ejemplo, en el caso del cracking catalítico, si se desea incorporar una masa inerte con el catalizador activo. Los soportes de porcelana hechos de alúmina y de sílice son inactivos en condiciones operativas normales en el cracking catalítico. Sobre tal soporte, la base de alúmina activa puede impregnarse y el catalizador de sílice activa dispersarse finamente sobre esta base de alúmina como catalizador de metal activo.

En nuestros ensayos, el peso de los metales catalíticos o sus óxidos con relación al peso de la base se varió dentro de gamas muy amplias, dependiendo dicha variación principalmente del metal seleccionado, pero también de la naturaleza de mecanismo motor y/o del tipo e intensidad de reacción de oxidación a la cual puede aplicarse la estructura del catalizador. Las proporciones siguientes de



209673

base activa y metales catalíticos son típicas e indican los catalizadores de oxidación más satisfactorios entre las numerosas composiciones que hemos ensayado, siendo los elementos enunciados en la primera columna las bases, y los elementos enunciados en la segunda, los soportados por las bases respectivas.

Debe entenderse que las proporciones dadas a continuación resultaron satisfactorias en una serie de experimentos de corta duración hechos a fin de encontrar la mejor base activa en combinación con el mejor metal catalítico. Durante estos experimentos la masa catalítica se hizo solamente de una base activa y un metal catalizador, realizando también la base activa el papel de soporte.

- Alúmina activa - 0,01, 0,05, 0,025, 0,01, 0,1, 1, 5% y 10% de platino.
- Alúmina activa - 0.15% de platino y 6,6% de manganeso.
- Alúmina activa - 10% de plata
- Alúmina activa - 6,6% de plata y 3,3% de cromo
- Alúmina activa - 6,6% de cromato de plata
- Alúmina activa - 3,3% a 44% de cromo y 3,3% a 44% de cobre, con preferencia en la relación de 2:1 de cobre a cromo
- Alúmina activa - 3,3% de manganeso a 44% de cobre, con preferencia en la relación de 2:1 de cobre a manganeso
- Alúmina activa - 10 a 75% de cobre



- 6 JUN

209673

Oxido de torio activo - 20% de platino  
Oxido de berilio activo - 1 a 8% de platino  
Oxido de berilio activo - 1 a 5% de paladio  
Oxido de berilio activo - 2,5 a 7,5% de platino y 2,5 a 7,5%  
5 de paladio  
Oxido de berilio activo - 1 a 5% de rutenio  
Oxido de berilio activo - 5% de iridio  
magnesia activa - 10% de platino

10 Debe entenderse que el uso de una base activa y un metal catalítico solos, no está dentro del alcance del invento.

15 Debe entenderse también que aun cuando las bases activas especificadas son en sí mismas catalizadores, las combinaciones de soporte, de porcelana y base activa  
15 solos son prácticamente inertes en las condiciones operativas.

Luego hemos hecho ensayos de larga duración sobre las citadas combinaciones satisfactorias a fin de determinar la vida del catalizador, y hemos encontrado  
20 que la proporción de catalizador metálico a base es un extremo importante. Con poco metal sobre la base, la reacción no se inicia. Desde la cantidad necesaria para iniciar la reacción, hasta cierto porcentaje, la intensidad de la  
20 reacción aumenta al óptimo. Por encima del óptimo, la intensidad de la reacción comienza a decrecer y, en la mayoría de los casos, cuando la cantidad de metal alcanza una  
25 cierta proporción, la base es destruída. Hemos encontrado



209673

5 en todos los casos que para obtener buenos resultados, el peso del catalizador metálico con relación a la base debe exceder de cinco por ciento y, para uso comercial satisfactorio, debe ser de aproximadamente 10% pero debe mantenerse por debajo de 30%.

10 Cuando se usan catalizadores de cobre, cobremanganeso o cobre-cromo, níquel o cobalto, hemos encontrado que la acción del azufre contenido en los combustibles comerciales reduce la actividad del catalizador a un equilibrio resultante de la formación de sulfatos. La actividad catalítica, sin embargo, se restauró sometiendo el catalizador intermitentemente a una atmósfera reductora o aumentando la temperatura de entrada de la mezcla aire-combustible a 15 490°C.

20 En todos los ensayos que usan una base activa de alúmina u óxido de berilio u óxido de magnesio o de torio como soporte, hemos encontrado que la estructura catalítica era débil y no satisfizo las condiciones físicas requeridas en un motor de catalizador, o para limpiar los vapores de escape de motores de combustión interna.

Se procedió entonces a usar soportes de porcelana de los tipos ilustrados en los dibujos anejos, en los cuales:

25 La figura 1 es una vista en planta de un soporte de porcelana perforado con agujeros y del tipo comúnmente usado en puntas de quemadores; siendo la figura 2 una sección por la línea 2-2 de la figura 1;



209873

la figura 3 es una vista en planta de un soporte de porcelana ranurado en cada cara hasta que las ranuras se encuentren de modo que se creen aberturas para el paso de los gases; siendo la figura 4 una sección por la línea 4-4 de la figura 3.

La figura 5 es una vista en planta de un soporte de porcelana que tiene agujeros perforados en una cara hasta que encuentren ranuras formadas en la otra cara; siendo la figura 6 una sección por la línea 6,6 de la figura 5.

En las figuras 1 y 2, el disco a de porcelana está provisto de agujeros b que se extienden a través de él de cara a cara.

En las figuras 3 y 4, el disco c de porcelana está formado con ranuras d y e en caras opuestas, encontrándose las ranuras para formar una estructura a modo de tamiz.

En las figuras 5 y 6, el disco f tiene agujeros g taladrados en una cara hasta que se encuentran con ranuras h hechas en la otra.

En vista del hecho de que el recubrimiento o película de base catalíticamente activa que se deposita, o se dispersa, sobre el soporte, es de extrema finura, y en vista del hecho de que el catalizador metálico soportado por la base es de una proporción pequeñísima del peso del soporte, o incluso de la base, es impracticable ilustrar en los dibujos, con cualquier aproximación a la exac-



6 JUN

209673

titud, la base o el catalizador metálico distribuido; la descripción que aquí se da en los dibujos, es, por tanto, una adecuada.

5 Se extiende primero alúmina, óxido de berilio o magnesia sobre estos soportes, y se encuentra que la película no queda sobre la porcelana. Entonces se sumergió el soporte de porcelana en una solución de una sal de aluminio, de berilio o de magnesio, que se descompuso por calor. En estas condiciones, la película de alúmina o de  
10 óxido de berilio activos, resultaron adherirse firmemente a la superficie de porcelana. Entonces se procedió a determinar la cantidad de base activa y metal catalítico necesaria para obtener la misma intensidad de reacción para una superficie equivalente de la estructura con soporte de porcelana a la estructura sin soporte de porcelana. Fueron necesarias varias inmersiones para obtener la cantidad deseada de base activa, mientras que en general es suficiente una sola inmersión para obtener la proporción óptima de catalizador metálico a base activa.

20 Se hicieron luego ensayos prolongados, y se determinó que se obtuviera la misma vida del catalizador. El ejemplo siguiente mostrará una de las ventajas de usar el soporte de porcelana en combinación con una película de base activa e impregnación del metal catalítico contra  
25 el uso de base activa porosa más metal catalítico.

Para obtener la misma vida del catalizador, y la misma intensidad de reacción, cuando se usa la base



209673

activa sin el soporte de porcelana, se precisaron 60 mgrs. de alúmina y 1,2 mgrs. de platino por  $\text{cm}^2$  de superficie del catalizador, mientras que usando el soporte impermeable, sólo fueron necesarios 1,2 mgrs. de alúmina y 1,12 mgrs. de platino por  $\text{cm}^2$  de superficie.

Entre los usos a los cuales se adapta la composición y estructura catalítica mejoradas del invento, además de la oxidación de combustible para generar fuerza, figuran los siguientes: limpieza de los vapores de escape de motores de combustión interna, con o sin utilización de su contenido térmico; limpieza de los vapores de regeneración producidos en procedimientos conocidos de cracking catalítico, produciendo de este modo calor y su utilización para impulsar la turbina que es un elemento del tipo de capa fija de instalación de cracking catalítico, o para impulsar cualquier otro tipo de motor; limpieza de los vapores de escape del tipo de motor diesel y producir calor, sin llama, usando como combustible gases del alumbrado, gases térmicos, gases de refinería, gasolina, queroseno, gas-oil y fuel-oil.

Como explicación de las ventajas del uso de la estructura y composición catalíticas que aquí se describen, se mencionarán los resultados obtenidos usando dicho catalizador en un motor de combustión interna;

Los motores de combustión interna funcionan sobre una mezcla aire-combustible en proporciones que están siempre dentro de los límites de la inflamabilidad

- 6 JUN 5  
- 6 JUN 5  
209673

de gases y vapores. La eficacia de dichos motores es tal que aproximadamente 30%, solamente, de la energía contenida en la mezcla aire-combustible se recupera como fuerza. Además, se obtiene eficacia máxima sólo bajo un cierto grupo de condiciones. Cuando las condiciones varían entre la marcha en vacío y la plena potencia del motor, la mezcla aire-combustible varía y el estado de la combustión varía también, con el resultado de que la recuperación de energía contenida en la mezcla alcanza sólo el 20%. El empleo de un catalizador de oxidación, en lugar de una bujía para libertar la energía latente de una mezcla combustible-aire permite la plena eficacia de combustión en todo momento. Si no hubiera otras ventajas, esta sólo significaría una economía de aproximadamente 40% de consumo de combustible en motores de automóvil con ignición por bujías en condiciones de tráfico.

Sin embargo, existe otra ventaja importante, que es la posibilidad de obtener plena potencia del motor a una temperatura superior de combustión de 650°C, en lugar de 1930°C. El catalizador substituye una explosión o llama por una reacción química. La temperatura de la reacción química puede elegirse hasta la temperatura en la cual el catalizador continúa siendo activo que, en el caso de platino dispersado sobre una película de alúmina y soportado por porcelana, es de 1160°C. Tal catalizador comienza a oxidar una mezcla aire-combustible a 288°C, y para todos los fines prácticos la elección de temperatura



6 J  
209673

superior a presión máxima puede hacerse entre 538°C y 1160°C para la producción de fuerza.

El catalizador no sólo "inflama" a temperatura mucho menor que la bujía, sino que "inflama" mezclas muy por fuera de los límites de inflamabilidad de gases y vapores. Este factor permite el uso de una relación de compresión muy alta, mientras se emplea una calidad ordinaria mala de combustible. De hecho, el empleo de encendido catalítico en lugar de encendido por bujía, hace que carezcan completamente de sentido las nociones de índice de octano y de cetano.

Con un catalizador de forma física y composición química como arriba se ha descrito, es posible (1) elegir y controlar la temperatura máxima de oxidación de combustible que depende completamente de la mezcla aire-combustible; (2) elegir una relación de compresión considerablemente por encima de la usada y considerada para motores de combustión interna con encendido por bujía, obteniendo de este modo una temperatura de escape al final de la expansión adiabática del orden de 204 a 271°C, y (3) hacer marchar el motor con gasolina de calidad regular o con gasolina de mala calidad sin percibir diferencia.

Como consecuencia de ello, la idea ahora realizada de usar un catalizador de oxidación en lugar de una bujía para libertar la energía latente de una mezcla combustible-aire significa una abundancia mucho mayor de combustibles líquidos utilizables a partir del mismo origen

JUN. 1953



de aceite crudo; una economía de combustible líquido para la misma energía disponible en los motores de encendido por chispa del orden 33% en todos los casos; y una economía del orden de 50% en el caso de automóviles, autobuses, camiones, mientras corren en condiciones de tráfico y, hablando en términos generales, en el caso de motores de encendido por chispa en servicio a velocidades variables.

Como quiera que el invento de esta solicitud está limitado a la composición y construcción del catalizador y no a su adaptación a ciertos usos, la descripción que antecede bastará para ilustrar la ventaja de un solo uso, a saber, su empleo en el funcionamiento de motores de combustión interna. Aun cuando los catalizadores de otras construcciones y composiciones, en grado considerable, alcanzarán las ventajas arriba descritas, la construcción y composición de catalizador que aquí se reivindican asegurarán estos resultados con más garantía y con menos probabilidades de desarrollar condiciones que requieran ser remediadas.

20

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España,



209673

que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1.<sup>a</sup>. - Mejoras introducidas en la preparación de estructuras catalíticas, caracterizadas porque  
5 comprenden un soporte con forma hecho de un material catalíticamente inerte, sustancialmente impemeable, un óxido de metal catalíticamente activo depositado sobre la superficie externa solamente de dicho soporte como película superficial, íntimamente adherente, delgada, estando dicha  
10 película de óxido metálico impregnada con una menor cantidad en peso, referida a dicho óxido metálico, de un metal catalíticamente activo, finamente dividido.

2.<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en el punto 1, según las cuales dicho soporte es de porcelana.

15 3.<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en los puntos 1 ó 2, según las cuales dicho óxido metálico comprende óxidos de aluminio, de torio, de magnesio o de berilio.

20 4.<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, según las cuales dicho metal catalíticamente activo comprende platino, rutenio, paladio, plata, cobre, plata-cromo, cobre-cromo, cobre-manganeso, níquel o cobalto.

25 5.<sup>a</sup>. - Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, según las cuales dicho óxido metálico está impregnado con menos de 30% en peso de dicho metal catalíticamente activo.

6 JUN. 1953



209673

6º. - Mejoras según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, según las cuales dicha película de óxido metálico comprende alúmina y según las cuales dicho metal catalíticamente activo comprende platino.

5

7º. - Mejoras introducidas en la preparación de estructuras catalíticas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 6 JUN. 1953

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.

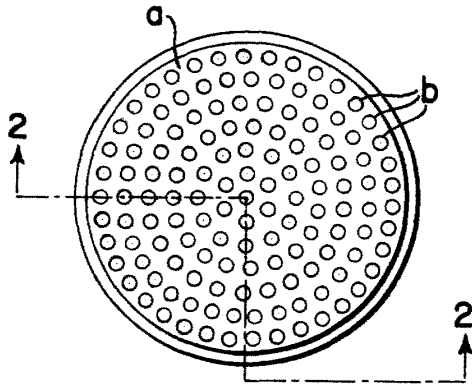


FIG. 1.

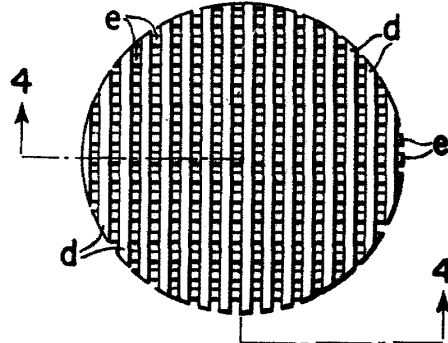


FIG. 3.

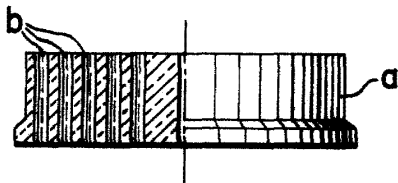


FIG. 2.



FIG. 4.

209673

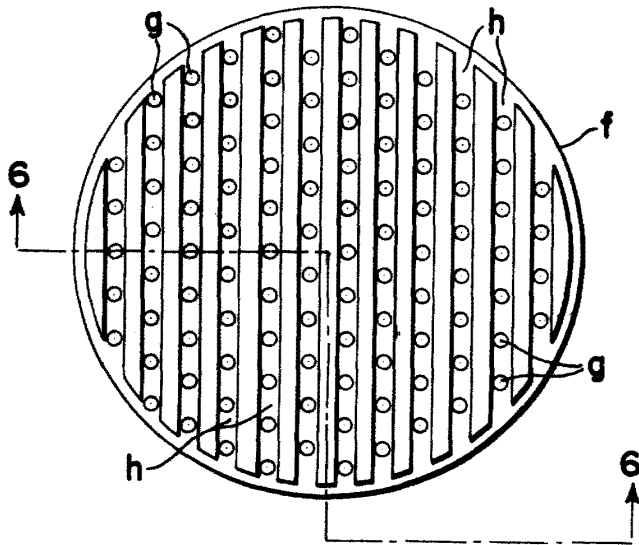


FIG. 5.

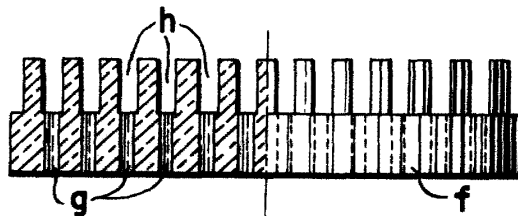


FIG. 6.

Alberto de Elabarrak  
Arch. P. 110