

527982

P.-32.114

V/KS/K.S. 98155



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de SALZGITTER HUTTENWERK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana establecida en Salzgitter-Drütte, República  
Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CATALIZADORES"

---

---

El invento se refiere a un procedimiento para la  
fabricación de catalizadores, que están constituidos por  
partículas sólidas portadoras y óxidos metálicos inclui-  
dos en ellas, de acción catalítica. Tales catalizadores  
5 son empleados, por ejemplo, para desdoblar un aceite com-  
bustible pesado en gases comestibles, tales como monóxido  
de carbono, hidrocarburos pesados, hidrógeno y metano, en  
una denominada instalación SEGAS.

Aquí se hace pasar por encima de un lecho cataliza-  
10 dor una mezcla constituida por vapor de agua recalentado



y aceite, desdoblándose en gas de ciudad. El residuo de carbono obtenido en esta reacción, es retenido en el lecho del catalizador. El gas caliente desdoblado pasa en el denominado período gaseoso a un calentador de aire, donde cede la mayor parte de su calor sensible.

En el período de caldeo que sigue, se calienta en el calentador de aire, en forma regenerativa, aire de combustión que sirve ahora para quemar el carbono depositado sobre el lecho catalizador, de modo que el calor preciso en el período de gas siguiente, es desarrollado en el lugar en el que es necesitado para el desdoblamiento. Por consiguiente, a cada período de gas sigue un período de caldeo, o bien, en el reactor que contiene el lecho catalizador, a varia fase de reducción, una fase de oxidación.

Para el desdoblamiento de un aceite combustible pesado han dado buenos resultados especialmente catalizadores que, en una sustancia portadora refractaria, tal como óxido de magnesio, ácido silícico, tierra refractaria o similares, contienen incluidos óxidos de los metales níquel, cobalto o cobre. Conforme a los procedimientos conocidos, se impregna la sustancia portadora refractaria con las correspondientes sales de los metales y, mediante la formación subsiguiente de humos a temperaturas superiores a  $500^{\circ}\text{C}$ , se forma, a partir de las sales metálicas el óxido de acción catalítica. Ahora bien, compuestos metálicos, tales como, por ejemplo, los nitratos, son con frecuencia sustancialmente más caros que los correspondientes metales puros.

Los catalizadores deben poseer, además de una re-



sistencia mecánica suficiente, una superficie libre grande, de modo que se tiene a hacer las superficies de contacto entre los diversos cuerpos del catalizador lo más pequeñas posibles, al mismo tiempo que la densidad de relleno ha de ser lo mayor posible. Ahora bien, la densidad de relleno, por otra parte, debe ser únicamente tan grande, que la corriente de la mezcla de la reacción no se vea estorbada excesivamente en el lecho catalizador.

Además de la composición química del material catalítico, desempeña, por lo tanto, también la forma exterior del catalizador un papel decisivo. Son conocidos catalizadores en forma cilíndrica, pero éstos adolecen del inconveniente de que muchas veces se juntan las superficies circulares de los cilindros, con lo que se puede reducir considerablemente la superficie activa del catalizador.

Con vistas a una superficie de contacto mínima entre los cuerpos del catalizador, podría considerarse la forma esférica como idónea, pero esta forma esférica idónea presupone con relación a otras formas una densidad de relleno relativamente pequeña; además resulta cara la fabricación de catalizadores esféricos y lleva inherente consigo la utilización de materiales de partida de grano fino, con lo que se perjudica fuertemente la permeabilidad del catalizador para los gases.

Otro inconveniente de los catalizadores conocidos estriba en su pérdida de actividad durante la catálisis, motivada por incrustaciones y la fusión de la superficie como consecuencia de procesos de sinterización que se desarrollan en ella, así como de la alimentación continua de



polvo volátil. Con ello resulta posible la permutación de gases ya tan sólo en pequeña escala, puesto que el óxido de metal de acción catalítica está encapsulado en el interior del catalizador con relación a la mezcla de la reacción, por una capa superficial más o menos densa.

El problema base del invento radica ahora en orillar los inconvenientes inherentes a los catalizadores tradicionales y, especialmente, en desarrollar un procedimiento poco caro para la fabricación de catalizadores con mejores propiedades frente a los tradicionales. Este problema ha sido solucionado, por el hecho de que una mezcla fundamental de partículas portadoras sólidas y el metal del óxido metálico catalítico, se prensa para formar una placa de dos capas de semicilindros paralelos entrecruzados en ángulo recto, placa que se calcina en una atmósfera oxidante y que se parte a lo largo de las líneas de entalladura de entre cada dos semicilindros. Con ello se consigue una uniformidad muy buena de la posible porosidad, puesto que se puede ajustar muy exactamente la presión de prensado.

El empleo de metales en lugar de los óxidos de metales o sales hasta ahoravempleadas, trae consigo un abaratamiento considerable del catalizador, puesto que los metales puros son sustancialmente más baratos que muchos de sus compuestos. Además se suprime en el procedimiento conforme al invento, la molestia, y en parte también peligrosa expulsión del resto de ácido mediante la formación de humos, mientras que el óxido eficaz para el proceso de desdoblamiento se puede producir fácilmente mediante la calcinación de los cuerpos prensados en una atmósfera



oxidante. Finalmente, fomenta el níquel la solidificación  
cerámica de la masa del catalizador durante la calcina-  
ción oxidante de las placas prensadas. Esta solidificación  
puede aumentarse aún más conforme al invento, mediante  
5 una adición de hidróxido cálcico, por ejemplo de 5%.

La favorable forma de las placas hace posible, al  
mismo tiempo, tanto un transporte sencillo, como también  
una gran altura de apilamiento, que demuestra ser muy ven-  
tajosa especialmente en la calcinación, que puede reali-  
zarse en los hornos de tunes usuales en la industria de  
10 los materiales refractarios. Al partirse las placas des-  
pués de la calcinación, se producen cuerpos de cataliza-  
dor consistentes en dos semicilindros que están girados  
90° entre sí, no estando revestidos de ninguna película  
de calcinación en los lugares de rotura, lo que presupone  
15 una buena permeabilidad para los gases. La forma de los  
catalizadores conforme al invento, proporciona además u-  
na buena densidad de relleno con una superficie de contac-  
to mínima, puesto que las superficies semicirculares de  
20 los cuerpos son extraordinariamente ásperas, como conse-  
cuencia de la rotura e, incluso al adosarse unas contra  
otras, permanecen todavía accesibles para la mezcla de la  
reacción.

Si a la mezcla fundamental conforme al invento se  
25 le agrega, por ejemplo, cromita en calidad de mineral,  
entonces se evita con ello las incrustaciones y la fusión  
de la superficie del catalizador, puesto que el mineral  
de plomo posee la propiedad de que su volumen aumenta y  
disminuye alternativamente durante el cambio cíclico de  
30 oxidación y reducción de procedimiento SEGAS, como conse-

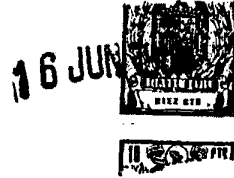


cuencia de transformaciones reticulares. El monóxido de hierro de la cromita ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) se transforma durante la fase de oxidación en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y forma con el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  una solución sólida, mientras que en la fase de reducción se vuelve a formar cromita.

La variación de volumen, de aproximadamente 33%, inherente a la oxidación o a la reducción, origina una pequeña disgregación de la estructura, que es suficiente para oponerse a la formación de incrustaciones en la superficie del catalizador y para conservar la permeabilidad para los gases del cuerpo del catalizador, de modo que se sigue manteniendo la permutación de gases con el óxido distribuido en el interior del cuerpo.

Para aumentar la porosidad y, con ello, la actividad del óxido distribuido en el interior del cuerpo del catalizador, se agregan a la mezcla fundamental, conforme al invento, materias fibrosas extraíbles por combustión, tales como, por ejemplo, cáñamo, fibras textiles o de material sintético, que forman canales pasantes después de la calcinación oxidante.

Para la fabricación de los catalizadores se emplea conforme al invento, un molde de prensado utilizables en una prensa tradicional y que, de acuerdo con el invento, está constituido por dos matrices complementarias, giradas  $90^\circ$  entre sí en su plano de contacto y dotadas de a-canaladuras de sección transversal, yuxtapuestas paralelamente en cada caso. Un molde de prensado de este tipo puede construirse fácilmente, por ejemplo, a partir de un bloque de acero, que presenta taladros cilíndricos yuxtapuestos en un plano. El bloque de acero no necesita a es-



te particular nada más que ser cortado por el plano central axial común a todos los taladros, girándose 90° entre sí las dos mitades así formadas, que se montan de este modo en la prensa.

5 El invento será explicado a continuación con más detalle a base de un ejemplo de realización representado en el dibujo. En el dibujo muestran:

La Figura 1 la representación en perspectiva de un cuerpo de catalizador conforme al invento;

10 la Figura 2, un bloque de acero para la fabricación de un molde de prensado conforme al invento;

la Figura 3, un molde de prensado para la fabricación de placas brutas de catalizador, y

15 la Figura 4, una placa bruta fabricada mediante el molde de prensado conforme a la Figura 3.

El catalizador conforme al invento consiste en dos semicilindros 4 y 5 girados 90° entre sí, con cuatro superficies de rotura 6, 7, 8 y 9, que debido a la rotura son tan ásperas, que es imposible que dos cuerpos de catalizador puedan adosarse lisamente uno contra el otro. Además, y en contraposición a las dos superficies envolventes 10 y 11 de los dos semicilindros, no presentan las superficies de rotura 6, 7, 8 y 9 una pleícula densa de calcinación.

25 El molde de prensado destinado a la fabricación de los catalizadores conforme al invento, está constituido por un bloque de acero (figura 2) que presenta taladros paralelos 12 yuxtapuestos y que está subdividido en el plano II-II común a los taladros 12. La matriz superior 13 se gira 90° frente a la matriz inferior 14 (Figura 3)

30

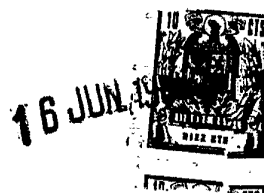


y se monta en una prensa tradicional (que no ha sido re-  
presentada), de modo que con el prensado se obtienen las  
placas brutas de la Figura 4, que están constituidas por  
dos capas de semicilindros paralelos 15, 16 entrecruzados  
5 en ángulo recto, partiéndose después de la calcinación  
oxidante a lo largo de las líneas de entalladura 17 de  
entre cada dos semicilindros 15 o 16. Con ello se produ-  
cen cuerpos de catalizador del tipo representado en la  
Figura 1.

10 En un ensayo se agregaron a una sustancia portado-  
ra refractaria 3 a 15%, pero preferiblemente 12% de pol-  
vo de níquel con un tamaño de grano  $< 0,2$  mm. Después de  
dos horas de calcinación a  $1000^{\circ}\text{C}$ , bajo exceso de oxíge-  
no, quedó oxidado totalmente el níquel contenido en la  
15 sustancia portadora, lo que pudo comprobarse a base de  
micrografías. El aumento de la resistencia mecánica de los  
catalizadores conforme al invento, motivado por el empleo  
de níquel puro en lugar del óxido, se desprende de los en-  
sayos reflejados en la Tabla I, en resultados, que fueron  
20 determinados en probetas cilíndricas calcinadas a  $1500^{\circ}\text{C}$ .

TABLA I

	Resistencia a la presión en frío	
	en $\text{kp}/\text{cm}^2$	en %
Magnesita sin adición	94	100
Magnesita con 16,5% de NiO (correspondiente a 13% de Ni)	109	116
Magnesita con 13% de Ni	170	181
Magnesita con 13% de Ni y 5% de hidróxido cálcico	244	260



De los datos anteriores se desprende un aumento considerable de la resistencia mecánica en frío al ser empleado polvo de níquel, así como otro aumento más por la mezcla adicional de 5% de hidróxido cálcico.

5 Con los catalizadores fabricados de este modo, se desdobló con buen éxito aceite combustible pesado en una instalación Jenkner modificada. La composición del gas de desdoblamiento (A) producido con ello, ha sido reproducida en la Tabla II, junto con el análisis de un gas de desdoblamiento (B) generado mediante el empleo de catalizadores tradicionales.

10

TABLA II

	A	B
CO <sub>2</sub>	6,5	8,2
SKW	8,1	12,6
O <sub>2</sub>	0,2	0,2
CO	17,3	9,9
H <sub>2</sub>	52,6	46,9
CH <sub>4</sub>	14,0	20,4
N <sub>2</sub>	1,3	1,8
Peso específico	0,676	0,751
Cantidad de gas en litro normal/kg de aceite	1774	1334
Cantidad de gas en NI/kg de aceite, con relación a 4000 kcal/Nm <sup>3</sup>	1950	1771

Una comparación de los valores precedentes permite apreciar claramente una mejora en cuanto al rendimiento



de monóxido de carbono e hidrógeno, al mismo tiempo que  
aumenta considerablemente la cantidad de gas por kg de  
aceite. Asimismo demuestra también la obtención sustan-  
5 cialmente menor de metano y de SKW la mejor acción desdo-  
bladora del catalizador conforme al invento. Finalmente  
se comprueba también la mejor acción dosdobladora del ca-  
talizador conforme al invento por la confrontación de la  
transformación de vapor de cada caso en estado de suminis-  
10 tro y después de una o dos regeneraciones en la instala-  
ción Jenkner.

TABLA III

	Transformación de vapor en %	
	A	B
Estado de suministro	35	36
Regenerado una vez	45	37
Regenerado dos veces	46	40

De la Tabla III precedente se desprende que la trans-  
formación de vapor en el catalizador conforme al invento,  
es mayor, es decir, que su actividad aumenta más fuertemen-  
te durante el proceso de desdoblamiento.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en  
la República Federal Alemana el 13 de Julio de 1965, con  
el número S 98.155 IVa/12 g, se acoge a los beneficios del  
artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



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 siguientes:

- 5           1º.- Un procedimiento para la fabricación de catalizadores a partir de partículas portadoras sólidas y óxido metálico catalítico, para el desdoblamiento de aceite combustible pesado, caracterizado porque una mezcla fundamental de partículas portadoras y el metal del óxido metálico catalítico, es prensada para formar una placa de dos capas de  
10           semicilindros paralelos, entrecruzados en ángulo recto, calcinándose la placa en una atmósfera oxidante y partiéndose a lo largo de las líneas de entalladura de entre cada dos semicilindros.
- 15           2º.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque a la mezcla fundamental se le agrega cromita.
- 20           3º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque a la mezcla fundamental se le agregan 5% de hidróxido cálcico.
- 4º.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque a la mezcla fundamental se le agregan sustancias fibrosas extraíbles mediante combustión.
- 25           5º.- Un procedimiento para la fabricación de catalizadores.



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

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

Madrid,

16 MAR 1967

P.A.

*[Handwritten signature]*  
... Elizabeth ...  
... for ...



Fig. 1

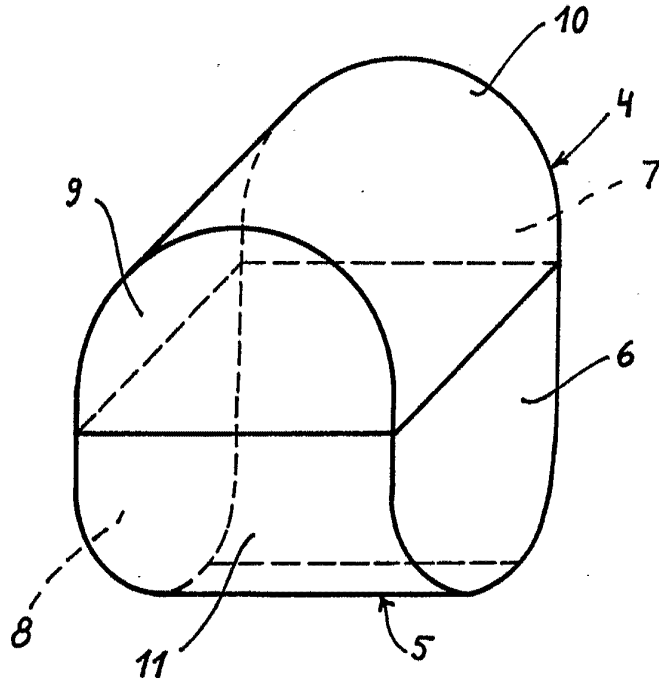
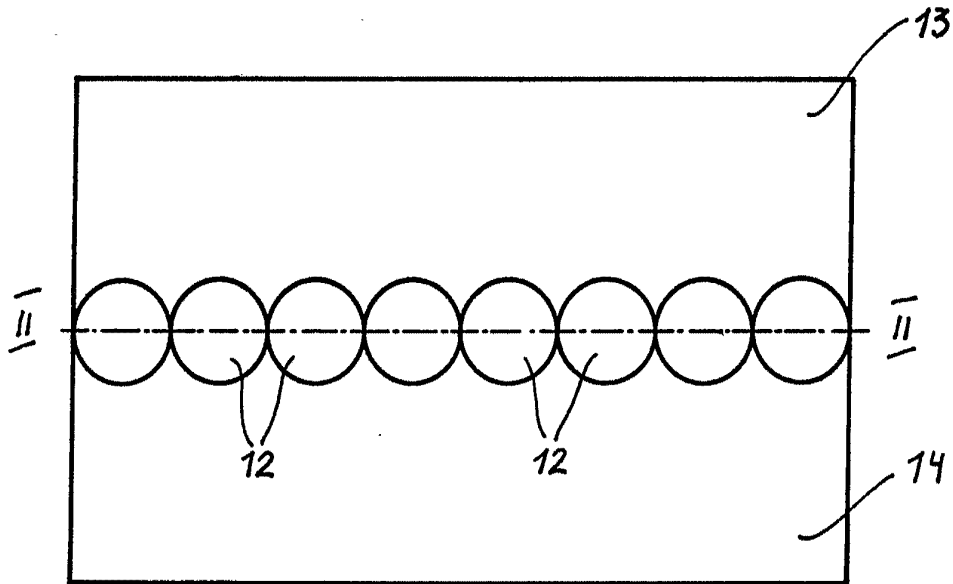


Fig. 2



Alberto de Elzaburu  
Für Patent



Fig. 3

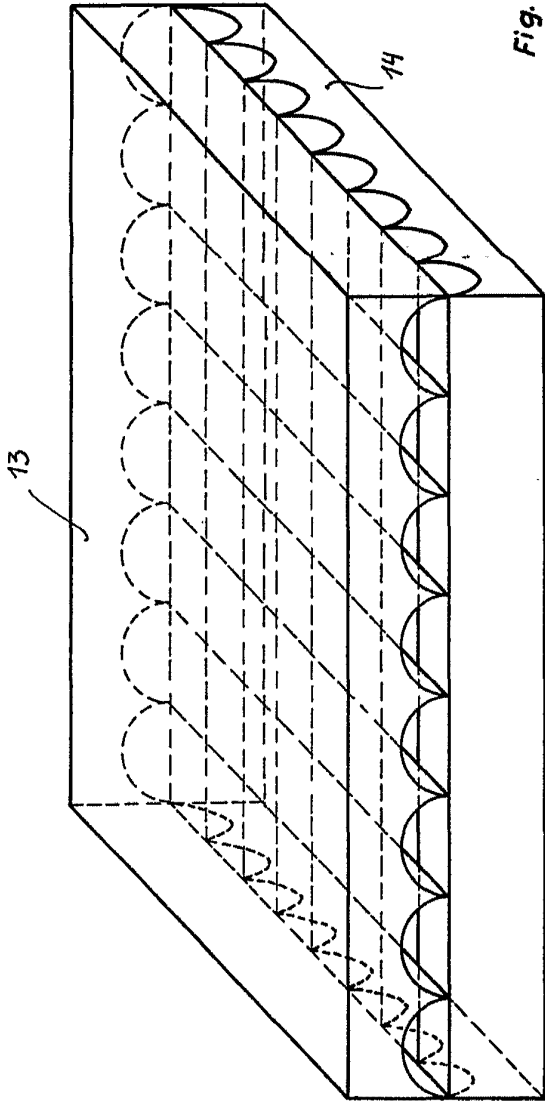
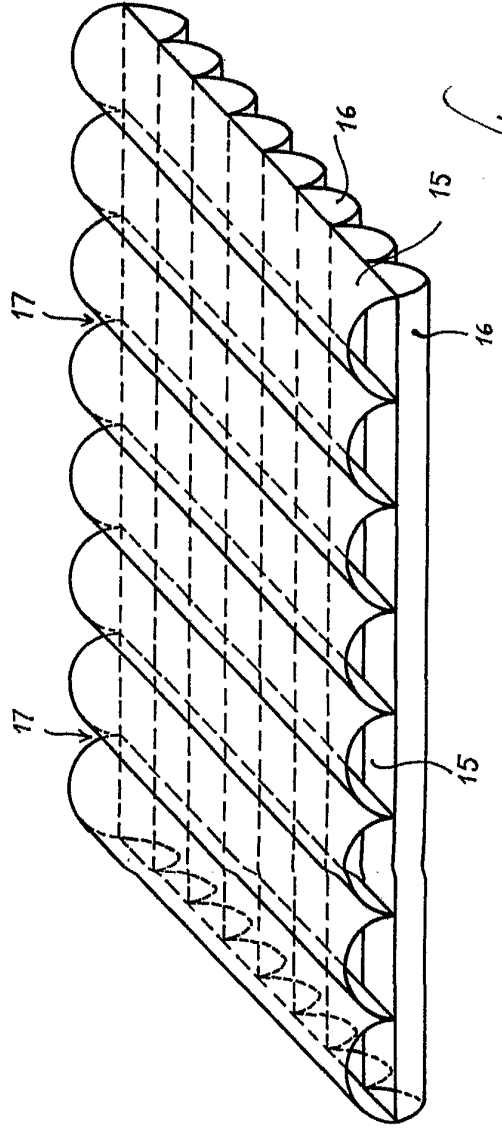
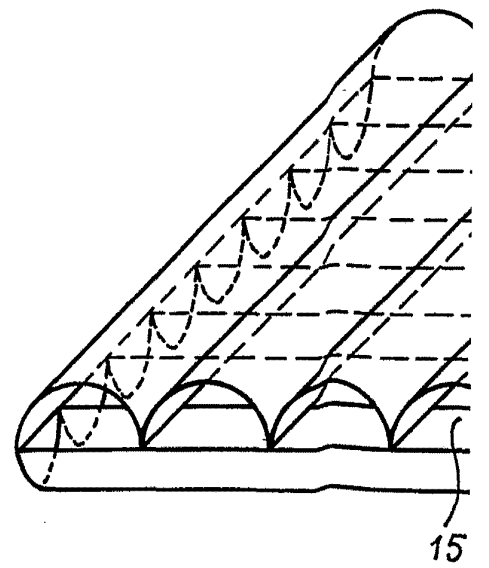
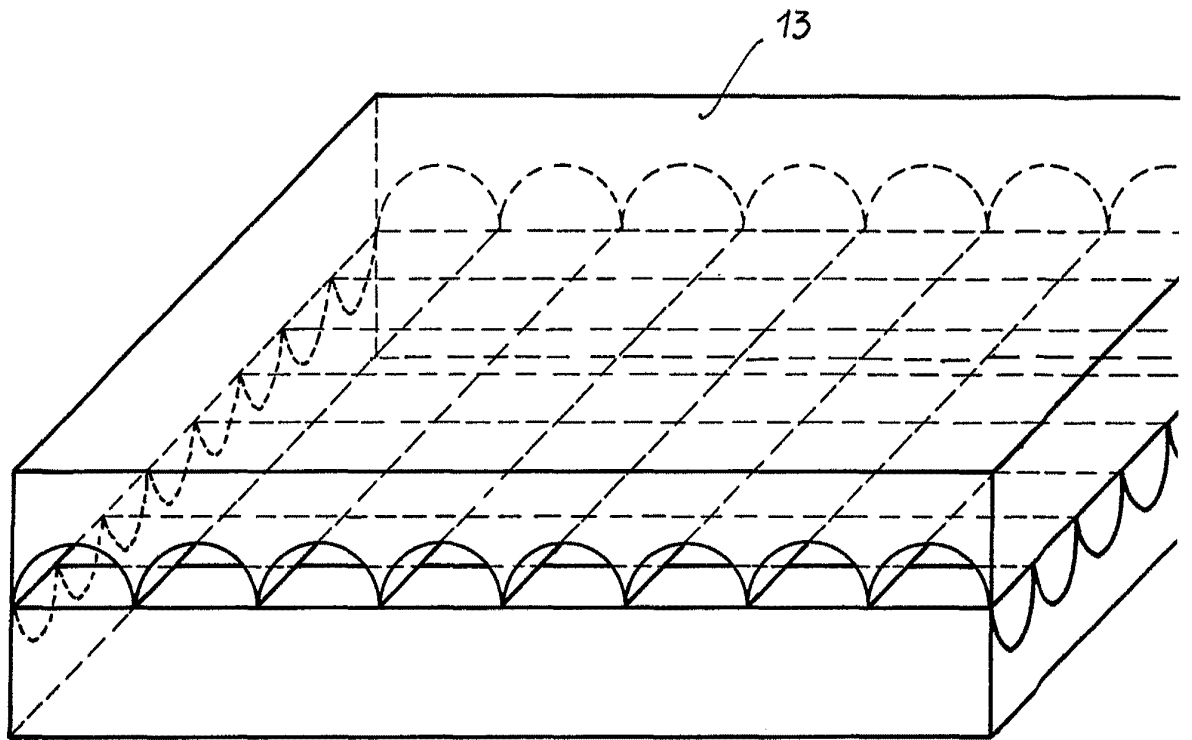


Fig. 4



Atorney at Law  
for Patent

Fig. 3



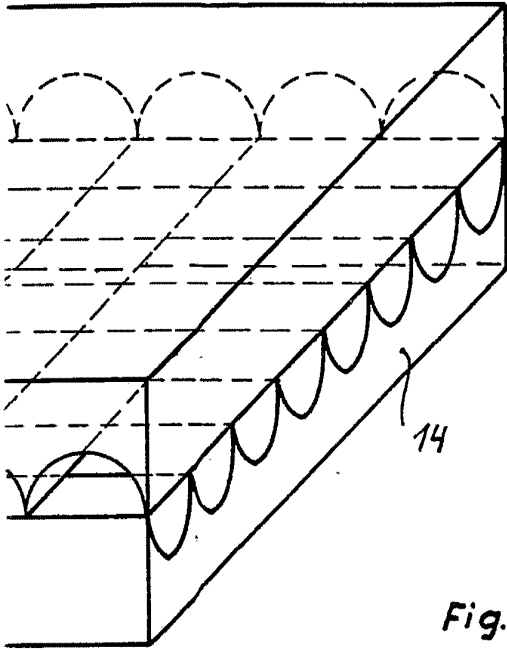
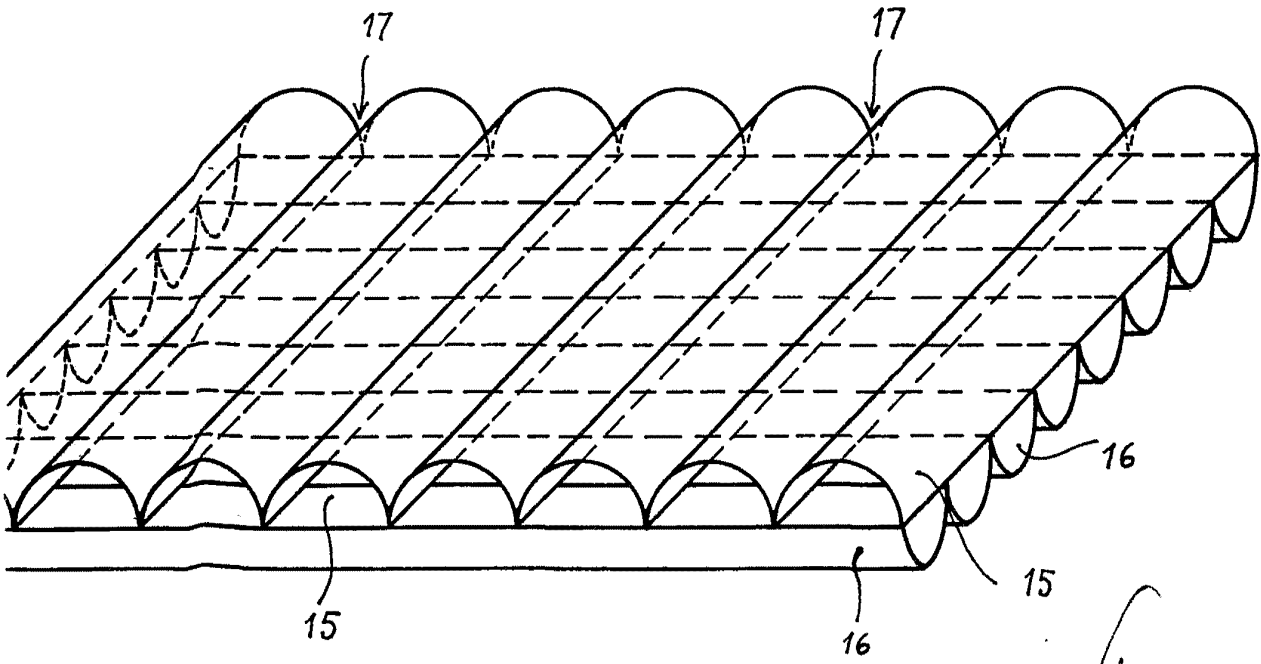


Fig. 4



Alberto de Elabura  
Por Fusion