

P.-39.504

VTH/hk
N 356

358780

C 22

B

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de KONINKLIJKE ZWAVELZUURFABRIEKEN V/H KETJEN N.V.

~~entidad de nacionalidad~~ compañía holandesa de responsabilidad limitada
con domicilio en Nieuwendammerkade 1-3, Amsterdam, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA PERDIDA POR ABRASION DE EXTRUIDOS DE ALUMINA" (Clase Internacional G22b y B01j)

24.X.68



Esta invención se refiere a un procedimiento para reducir la pérdida por abrasión de extruidos de alúmina y de catalizadores basados en alúmina.

5 Los extruidos de alúmina y la preparación de los mismos son conocidos en la técnica. En la preparación de extruidos, una mezcla extruible de alúmina y agua es presionada a través de los orificios de una placa matriz de una máquina de extrusión y el extruido es cortado roto en longitudes del tamaño deseado, después de lo cual los extruidos son secados y, generalmente, calcinados con el fin de obtener alúmina activada, apropiada para la aplicación como material base para catalizadores. Catalizadores de platino extruido son preparados, por ejemplo, impregnando los extruidos de alúmina activada con una solución de ácido cloroplatínico en tales cantidades y concentraciones que el catalizador final contenga 0,3-0,6% en peso de platino, y secando y calcinando los extruidos de alúmina y Pt. impregnados. También pueden ser producidos catalizadores conteniendo otros metales activos catalíticamente, en alúmina extruida como base, por medio de tal técnica de impregnación.

10

15

20 En uso, tal catalizador extruido puede mostrar la desventaja de formación de polvo, debido a una resistencia al aplastamiento relativamente pobre, y/o una pérdida relativamente elevada por abrasión. Catalizadores extruidos teniendo una favorable resistencia al aplastamiento pueden todavía originar la formación de una considerable cantidad de polvo cuando son utilizados en el reactor, debido a una elevada pérdida por abrasión. Tal polvo incrementa la caída de presión a través del lecho catalizador en el reactor, puede causar la canalización y algunas veces conduce a la completa obturación del lecho catalizador. En la regeneración del catalizador

25

30



por quemado del coque, el polvo puede ser retirado por las corrientes de gas que originan una pérdida del material de soporte y de metales caros, tal como, por ejemplo, platino.

5 Han sido sugeridas diversas variaciones en la técnica de la extrusión para reducir la formación de polvo de los extruídos mientras se usa como soporte de catalizador. Así, se ha propuesto ajustar la presión de extrusión a un cierto valor favorable encontrado en la práctica, o variar el contenido de humedad de la mezcla extruible o elegir una determinada temperatura de extrusión. De esta forma se ha demostrado que es posible la producción de extruídos de elevada resistencia al aplastamiento y teniendo todavía las propiedades catalíticas deseadas, tales como área superficial, volumen de poro, tamaños de poro y densidad aparente, pero la pérdida por abrasión era todavía indeseablemente elevada.

10
15
20 Ha sido ahora encontrado que la pérdida por abrasión de extruídos de alúmina activada puede ser fuertemente reducida sin ningún cambio en el volumen del poro, diámetro del poro y densidad de la alúmina, humedeciendo los extruídos de alúmina calcinada con agua y sometiendo los extruídos humedecidos a un tratamiento de desgaste durante un cierto tiempo y después secando y calcinando los extruídos tratados. De esta forma se ha demostrado que es posible reducir una pérdida por abrasión del 2%, en peso, aproximadamente, a un valor de 0,2%, en peso, e incluso menos. El tratamiento en seco no tiene efecto, como se ilustrará en los ejemplos. Esto conduce a la teoría (sin estar ligado a ella de que no solamente es la eliminación



de bordes agudos lo que cuenta en la baja pérdida de abrasión, sino también que se produce una especie de endurecimiento superficial que no se produce en el tratamiento en seco.

5 Como ya se ha indicado anteriormente, los extru-
truidos de alúmina son calcinados después de la extrusión
y antes del tratamiento de desgaste. Esta operación de
calcinación comprende un calentamiento a una temperatura
comprendida entre 450 y 850°C, durante, al menos, una
10 hora.

Los extruídos precalcinados son humedecidos con
agua en una cantidad comprendida entre el 50 y el 100%
en peso, calculado sobre el peso de los extruídos calcina-
dos.

15 El resultado obtenido es casi independiente del
aparato de desgaste utilizado, con tal de que sea retira-
do del 0,2 al 1,0%, en peso, de alúmina del exterior del
extruído sin dañar o desintegrar, por otra parte, los
extruídos. Son obtenidos buenos resultados volteando los
20 extruídos en el tambor giratorio de una mezcladora de
hormigón. También pueden ser convenientemente utilizados
una máquina pulidora convencional o un tambor inclinado
que es hecho girar lentamente.

25 El resultado del tratamiento depende del tiem-
po del tratamiento y de la velocidad de giro o vibración.
En una mezcladora de hormigón, un tiempo de tratamiento
comprendido entre 15 y 30 minutos, a 60 r.p.m., es normal-
mente suficiente para alcanzar el resultado óptimo. El re-
sultado es también más o menos dependiente de la longitud
30 y diámetro del extruído, de la temperatura y cantidad de



agua con la que son humedecidos los extruïdos. Como se dijo anteriormente, la cantidad de agua es elegida entre el 50 y el 100% en peso, calculado sobre el peso de los extruïdos precalcïnados. La cantidad exacta de agua depende, entre otras cosas del volumen del poro de los extruïdos: Es utilizada tanta agua que el exterior del extruïdo est completamente húmedo.

Un tratamiento vibratorio en una máquina pulidora, tal como la máquina Selecta Vibratofinish, da la reducción deseada en pérdida por abrasión cuando es llevado a cabo a una frecuencia comprendida entre 20 y 1000 vibraciones por minuto.

Después del tratamiento de desgaste, los extruïdos son preferiblemente lavados con agua con el fin de eliminar el polvo de adherencia. Después de esta operación de lavado, los extruïdos son secados y calcïnados. En otra realización de la presente invención, los extruïdos volteados o vibrados son sometidos a un tratamiento con ácido, preferiblemente con un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico. Tal tratamiento con ácido no es nuevo como tal, sino que constituye el objeto de la Patente holandesa N 111.159.

La diferencia entre el tratamiento con ácido conocido y el tratamiento con ácido después del volteo o vibración, es que el tratamiento con ácido últimamente mencionado es realizado de manera que es disuelta algo más de lmina de la que sería en el caso del tratamiento con ácido primeramente mencionado. Por ejemplo, si el tratamiento con ácido conocido es una lixiviación con ácido al 3% de la lmina, entonces, el tratamiento con ácido



después del volteo, es una lixiviación con ácido al 5%. Así, el tratamiento con ácido siguiente al tratamiento de desgaste, es ventajosamente combinado con un tratamiento con ácido según el procedimiento de la Patente holandesa N° 111.159 (=Patente U.S. 3.038.865= Patente inglesa 850.893 = Patente alemana 1.078.097 = Patente francesa 1.222.830 = Patente italiana 602.903 = Patente japonesa 281.400).

Los siguientes ejemplos ilustrarán el procedimiento de la invención pero no se pretende que sean limitativos.

Ejemplo 1

El tambor (de un metro de diámetro) de una mezcladora de hormigón revestida con material resistente al ácido ("Ozuriet S3") fué cargado con 60 kilogramos de extruidos de alúmina precalcinaada secos. Los extruidos fueron humedecidos con 42 litros de agua. Después de esta humectación, los extruidos fueron volteados haciendo girar el tambor durante 60 minutos a una velocidad de 60 r.p.m. Después de cada 15 minutos fué tomada una muestra del contenido del tambor. Estas muestras fueron probadas en cuanto a pérdida por abrasión, como sigue:

125 gramos de la muestra fueron cribados a mano, utilizando una criba de 14 mallas, con el fin de separar los finos. 100 gramos de la muestra retenida en la criba de 14 mallas fueron transferidos a un tambor cilíndrico con un diámetro de 25 cm y una altura de 15 cm y provisto de una tapa y un deflector interno de 5 cm. El cilindro fué agitado durante 30 minutos.

El contenido del cilindro fué cribado a conti-



5

nuación en una criba de 20 mallas en una Zaranda de Prueba Ro-Tap durante 10 minutos. La parte de muestra retenida en la criba fué pesada. La pérdida por abrasión es 100 menos el peso de la parte de la muestra retenida en la criba. Los resultados para varias muestras son mostrados en la Tabla A.

TABLA A.

	<u>Extruidos precalcinados</u>	<u>Pérdida por abrasión en % en peso.</u>
	<u>no tratados</u>	1,6
10	después de volteo durante 15 minutos	0,2
	" " 30 "	0,2
	" " 45 "	0,2
	" " 60 "	0,2

15

Se hace patente por estos porcentajes que un volteo durante 15 minutos es suficiente para el fin de mejorar la resistencia a la abrasión de extruidos de alúmina precalcificada.

Ejemplo 2

20

10. kilogramos de extruidos de alúmina precalcificada fueron colocados en el tambor de un aparato pulidor vibratorio (máquina Selecta Vibratofinish) con un contenido útil de 15 litros, una longitud de 50 cm y un diámetro de 30 cm. Los extruidos fueron vibrados en estado seco durante 60 minutos.

25

La pérdida por abrasión del material de partida



fué el 1,6% en peso. La pérdida por abrasión del producto después del tratamiento vibratorio fué de 1,5% en peso. Así, un tratamiento en seco no tiene efecto.

Ejemplo 3

5 El procedimiento del ejemplo 2 fue repetido con la diferencia de que los extruídos fueron humedecidos, antes del tratamiento vibratorio, con unos 7 litros de agua. Los resultados son mostrados en la Tabla B.

T A B L A B

	<u>Extruídos precalcínados</u>	<u>Pérdida por abrasión en % en peso</u>
10	no tratados	1,6
	después de 15 minutos de vibración	0,3
	" " 30 " " "	0,1
	" " 45 " " "	0,1
15	" " 60 " " "	0,1

Un tratamiento vibratorio durante un período comprendido entre 15 y 30 minutos, da la mejora óptima en la resistencia a la abrasión.

Ejemplo 4

20 El procedimiento del ejemplo 3 fue repetido, con la diferencia de que fueron vibrados en el mismo tambor, 20 kilogramos de extruídos de alúmina calcínada, humedecidos con 14 litros de agua.

Los resultados de la prueba de abrasión, para varias muestras, son mostrados en la Tabla C.



T A B L A C

	Pérdida por ab- rasión en % en pe- so
<u>Extruídos precalcinos</u>	
no tratados	1,8
Después de 15 minutos de vibración	1,2
5 " " 30 " " "	0,8
" " 45 " " "	0,6
" " 60 " " "	0,3

10 Se ve que una carga más elevada del tambor re-
quiere un tiempo de vibración más largo para obtener el
resultado deseado.

Ejemplo 5

15 Un tambor cilíndrico de una longitud de 100 cm
y un diámetro de 150 cm fue llenado con 200 kilogramos de
extruídos de alúmina precalcinos. Los extruídos fueron
humedecidos con 140 litros de agua. El tambor fue hecho
girar lentamente durante 60 minutos. Después de cada 15
minutos fue tomada una muestra del contenido del tambor y
probada en cuanto a pérdida por abrasión.

20 Los resultados son mostrados en la tabla D. Des-
pués de 60 minutos los extruídos fueron sometidos a una
lixiviación con ácido al 5% con una solución acuosa de áci-
do clorhídrico. Los extruídos lixiviados por ácido fueron
secados y calcinados a 600°C durante la hora. Estos ex-
truídos fueron también probados en cuanto a pérdida por
25 abrasión.



T A B L A D

	<u>Extruídos precalcínados</u>	<u>Pérdida por abrasión en % en peso</u>
	no tratados	1,9
5	después de 15 minutos de volteo	0,4
	" " 30 " " "	0,3
	" " 45 " " "	0,2
	" " 60 " " "	0,2
10	después de lixiviación con ácido al 5% y clacinación	0,4

Después de una operación de lixiviación con ácido y una calcinación adicional, la pérdida por abrasión permanece en el bajo nivel obtenido por el tratamiento.

Ejemplo 6

15 Una cantidad de extruídos precalcínados fue dividida en dos porciones. La primera porción fue probada en cuanto a pérdida por abrasión. La prueba fue repetida varias veces, cada vez partiendo de la cantidad de extruídos retenida en la criba de 20 mallas. La segunda porción

20 fue tratada según el procedimiento de la presente invención y después probada en cuanto a pérdida por abrasión. A continuación, también esta segunda porción fue repetidamente

25 mente probada en cuanto a pérdida por abrasión de la misma forma que ha sido descrita para la primera porción. Los resultados se muestran en la Tabla E.



T A B L A E

Pérdida por abrasión de % en peso

No. de Prueba	Extruídos no tratados	Extruídos trata- dos	
5	1	2,6	0,2
	2	1,9	0,3
	3	2,4	0,3
	4	2,5	0,4
	5	2,7	0,2
	6	2,9	0,35
10	7	2,6	0,3
	8	2,1	0,3
	9	2,2	0,3
	10	2,1	0,3

15 Se podría esperar que los extruídos no tratados mostraran una pérdida más baja por abrasión en la segunda y siguientes pruebas, ya que han sido eliminados en la primera prueba los bordes agudos. Por los números se ve claro que no es este el caso. Los extruídos tratados permanecen en el bajo nivel de pérdida por abrasión. Estos números indican que en el procedimiento de la invención cuenta no sólomente la eliminación de bordes agudos para la reducción de la pérdida por abrasión, sino también, que en algún modo, se realice un endurecimiento de la superficie del extruído.

20

25

30 00



Ejemplo 7

5

25 kilogramos de extruídos platinados (0,3%, en peso, de Pt), obtenidos impregnando extruídos de alúmina activada con una solución acuosa de hidrogencloruro de platino, seguido por secado y calcinación, fueron tratados en una mezcladora de hormigón, según se ha descrito en el ejemplo 1, pero sin humidificación.

Los resultados de las pruebas de pérdida por abrasión son mostrados en la Tabla F.

10

T A B L A F

<u>Extruídos de alúmina-Pt</u>	<u>Pérdida por abrasión en % en peso</u>
no tratados	8,4
después de volteo durante 1/2 hora	6,3
15 " " " " 1 "	5,3
" " " " 1 1/2 "	6,0

Después de volteo durante 1,5 horas, ha sido separado el 3%, en peso, del catalizador. El volteo en seco no produce una reducción de la pérdida por abrasión.

20

Ejemplo 8

El experimento del ejemplo 7 fue repetido con otros 25 kilogramos de extruídos de Pt y alúmina, pero ahora los extruídos fueron humedecidos con agua. Después de volteo durante media hora, los extruídos fueron secados su-



perforadamente pasando aire caliente sobre los mismos.
 En una estufa, sobre placas esmaltadas, fue realizado un
 secado posterior, seguido por calcinación. Fueron proba-
 das dos muestras en cuanto a pérdida por abrasión, cuyos
 resultados fueron, respectivamente, 0,2% en peso y 0,3%
 en peso.

5

Este ejemplo indica que catalizadores acabados,
 basados en extruídos de alúmina activada, pueden también
 ser tratados con éxito por el procedimiento de la presen-
 te invención. En la práctica esta forma de actuar no es
 recomendable normalmente, ya que puede originar el trata-
 miento una pérdida indeseable de metales activados.

10

Ejemplo 9

25 kilogramos de extruídos de alúmina calcinada
 fueron tratados en una mezcladora de hormigón, según se
 ha descrito en el Ejemplo 1, durante media hora. La pér-
 dida por abrasión fue reducida, por este tratamiento, de
 2,7 a 0,3% en peso. Se determinaron el área superficial
 específica y el volumen del poro de los materiales no tra-
 tado y tratado. Los resultados están indicados a conti-
 nuación.

15

20

	<u>Antes</u>	<u>Después</u>
Area superficial en m ² /gr	171	168
Volumen del poro en ml/gr	0,49	0,49

25

Ejemplo 10

50 kilogramos de extruídos de alúmina calcinada
 fueron tratados en una mezcladora de hormigón, según se



5 ha descrito en el Ejemplo 1, durante 45 minutos. La pérdida por abrasión fue reducida por medio de este tratamiento de 1,5 a 0,4% en peso. Se determinaron la densidad aparente (DA) y la resistencia al aplastamiento de los materiales no tratado y tratado. La DA antes y después del tratamiento era la misma; la resistencia al aplastamiento antes del tratamiento era de 1,9 kg/mm, y después del tratamiento era de 2,1 kg/mm.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 4 de Octubre de 1.967, bajo el Núm. 67-13461, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

- N O T A -

15 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:

20 1ª.- Procedimiento para reducir la pérdida por abrasión de extruidos de alúmina, caracterizado por la combinación de operaciones que comprende calcinar los extruidos de alúmina después de la extrusión, humedecer los extruidos calcinados con agua, someter los extruidos humedecidos a un tratamiento de desgaste y después secar y calcinar los extruidos.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera operación de calcinación



comprende un tratamiento a una temperatura comprendida entre 450 y 850°C, durante, al menos, 1 hora.

5 3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque los extruídos calcinados son humedecidos con agua en una cantidad comprendida entre el 50 y 100%, en peso, calculado sobre el peso de los extruídos calcinados.

10 4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tratamiento de desgaste comprende un volteo de los extruídos calcinados en el tambor de una mezcladora de hormigón que gira a una velocidad de 60 a 80 r.p.m.

15 5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tratamiento de desgaste comprende un tratamiento vibratorio en un recipiente cerrado, a una frecuencia comprendida entre 20 y 1000 vibraciones por minuto.

20 6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque el tratamiento de desgaste dura, al menos, 10 minutos.

7º.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque el tratamiento de desgaste es continuado hasta que es eliminado entre el 0,2 y 1% en peso, de la alúmina.

25 8º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los extruídos volteados o vibrados son sometidos a un tratamiento con ácido, preferiblemente con un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, después de lo cual los extruídos son secados y calcinados.

30 9º.- Procedimiento según la reivindicación

30 ABR 1970



8, caracterizado porque este tratamiento con ácido es continuado hasta que se ha disuelto entre el 3 y el 5% en peso de la alúmina.

102.- Procedimiento para reducir la pérdida por
5 abrasión de extruídos de alúmina.

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

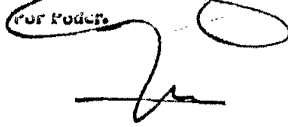
Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 ABR. 1970

P.A.

Alfonso de Herrera

por Poder.



28-4-70

FBG.