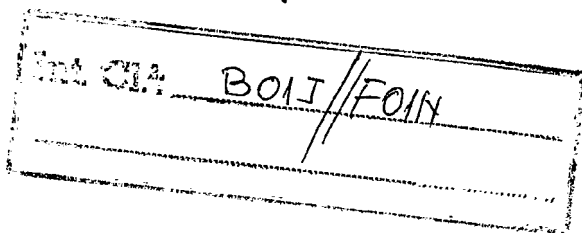


425.366



Nº 425.366

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

RESIDENCIA: Wilmington, DELAWARE, USA.-

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE UN SOPORTE DE CATALIZADOR EN FORMA  
DE UN TUBO DE CERAMICA REFORZADO CON  
FIBRA.

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

1                   Esta invención se refiere a un soporte o apoyo de  
catalizador para reactores fluidos y, más especialmente, a  
un tubo reticulado de fibras silíceas reforzadas, adecuado  
como soporte de catalizador para la conversión catalítica es  
5                   pecialmente de gases, por ejemplo los humos de escape de un  
motor de combustión interna, a temperaturas elevadas.

                  En la fabricación de convertidores catalíticos de  
los humos de escape para automóviles se han utilizado dos en-  
foques generales. Uno ha implicado el uso de un lecho suelto  
10                   de partículas cerámicas como soporte del catalizador y el  
otro ha implicado el uso de elementos cerámicos rígidos como  
soporte del catalizador. El lecho de partículas cerámicas  
tiene el gran inconveniente del desgaste de las partículas  
debido a la auto-abrasión de manera que el lecho tiene que  
15                   ser sustituido a intervalos frecuentes, mientras que el uso  
de soportes cerámicos rígidos tiene el inconveniente de su  
inadecuada resistencia al choque térmico y al choque mecá-  
nico.

                  Existe la necesidad de un soporte cerámico que  
20                   supere estos inconvenientes y el objeto de esta invención es  
responder a esta necesidad.

                  La invención proporciona un soporte de cataliza-  
dor en forma de tubo reticulado de fibras silíceas reforza-  
das, que comprende:

25                   1. Capas múltiples de hilo continuo arrolladas en  
espiras helicoidales para formar las paredes del tubo, estan-  
do arrollado dicho hilo en forma entrecruzada distanciada,  
para formar una multitud de conductos de una sección trans-  
versal aproximadamente rómbica, que se extienden a través de  
30                   las paredes del tubo, constituyendo dicho hilo del 20 al 85 %

1 del peso del tubo y estando constituido por fibras silíceas  
que contienen por lo menos un 18 % de  $Al_2O_3$ .

2. Una matriz cerámica con un punto de fusión  
comprendido entre una temperatura superior a  $1000^{\circ}C$  y  $2800^{\circ}C$   
5 y con una porosidad entre el 20 y el 70 % aproximadamente;  
esta matriz está fijada y colocada para rodear por lo menos  
parcialmente a dichas fibras pero no cerrando sustancialmente di-  
chos conductos y la matriz constituye entre el 15 % y el  
80 % aproximadamente del peso de dicho tubo.

10 Otra realización de esta invención es un procedi-  
miento para la preparación de un tubo cerámico reforzado con  
fibra con paredes permeables a los fluidos, que comprende las  
operaciones de: disponer el hilo, constituido esencialmente  
por fibras silíceas, en hileras esencialmente paralelas y  
15 separadas para formar capas, siendo la relación entre las  
capas tal que el hilo entrecruzado define una multiplicidad  
de aperturas de forma aproximadamente rómbica que se extien-  
den a través de la estructura, recubrir el hilo antes o des-  
pués de su instalación con una composición fluida que contie-  
20 ne partículas de por lo menos un óxido refractario o un com-  
puesto de óxidos refractarios o ambos tipos de partículas y  
un precursor, calentar lentamente las fibras recubiertas pa-  
ra separar las materias volátiles de la composición y des-  
pués a una temperatura más alta pero inferior a  $1200^{\circ}C$ , para  
25 convertir la composición en una matriz cerámica y enfriar las  
fibras y opcionalmente agregar composición de recubrimiento  
adicional, secar y cocer, siendo la cantidad de composición  
fluida aplicada sobre las fibras suficiente para constituir  
del 15 al 80 % del peso del recubrimiento cerámico.

30 La Figura 1 es una vista longitudinal del tubo re-

1      ticolado de fibras silíceas reforzadas de esta invención.

Las Figuras 2 y 3 son cortes esquemáticos ampliados de una porción de dos realizaciones del tubo que describe la unión en los puntos de cruce de los hilos contiguos.

5      La Figura 4 es una sección longitudinal de un convertidor de humos de escape.

La Figura 5 es una vista ampliada de una porción de la Figura 1.

10      La Figura 1 describe el tubo reticulado de esta invención y muestra la configuración entrecruzada del hilo 10 y los conductos o aperturas 11 formados por la separación de los hilos. Sobre los extremos del tubo se muestra un recubrimiento protector 12.

15      El hilo, hecho de fibras silíceas, es arrollado sobre una bobina, por ejemplo, de izquierda a derecha a un ángulo de arrollamiento dado,  $\theta$ , como muestra la Figura 5 en una capa separada, y después es arrollado en una segunda capa separada de derecha a izquierda con un ángulo de arrollamiento  $\theta$ . Así se produce una configuración de forma rómbica.

20      La distancia A, indicada en la Figura 5, junto con el ángulo  $\theta$ , determina el tamaño y la forma de los rombos formados por las intersecciones de los hilos. Pueden acumularse capas sucesivas, a voluntad.

25      Las Figuras 2 y 3 muestran detalles del tubo en los puntos de cruce de las porciones contiguas de los hilos. En otras palabras, las figuras describen tres hilos, 20, 21 y 22, que constituyen tres capas arrolladas. El hilo 21 está constituido por tres filamentos 23 de fibra silícea y corre de izquierda a derecha (y viceversa) paralelo al plano de la

30      hoja del dibujo. El hilo 20 está constituido por 5 filamentos

1 23 A de fibra silíceas y corre formando un ángulo aproximada-  
mente recto con el hilo 21 en la capa que está encima del  
hilo 21. Así, solamente se muestran los extremos de los fila-  
mentos 23 A. El hilo 22 está constituido por 5 filamentos  
5 23 B de fibra silíceas y corre formando un ángulo aproxima-  
damente recto con el hilo 21 en la capa que está debajo del  
hilo 21. Así, solamente se muestran los extremos de los fila-  
mentos 23 B.

10 Las fibras silíceas aquí empleadas deben tener un  
punto de fusión relativamente alto de manera que no se ablan-  
den a temperaturas inferiores a unos  $750^{\circ}\text{C}$  (y tan altas como  
 $1300^{\circ}$ ). Por "silíceo" se entiende que las fibras contienen  
del 40 al 80 % de  $\text{SiO}_2$  (preferiblemente del 55 al 70 %). Las  
fibras contendrán por lo menos un 18 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y preferible-  
15 mente el total de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  es del 25 al 40 %. Una fibra  
adecuada es denominada en el mercado Vidrio S y está descrita  
en los ejemplos.

20 Las fibras pueden tener unos diámetros comprendi-  
dos entre 0,2 y aproximadamente 2 mils (0,0051 y 0,051 mm).  
Las fibras pueden ser recubiertas para aumentar su resisten-  
cia y/o aumentar la adhesión a la matriz cerámica.

25 Las fibras se utilizan en forma de hilos, preferi-  
blemente de hilos de filamento continuo que contienen de 10  
a 2000 o más filamentos. Pueden utilizarse hilos de fibras  
cortadas, especialmente de vidrio. Los hilos pueden estar cons-  
tituidos por hilos individuales (es decir, un solo grupo de  
filamentos) o hilos doblados de dos o más hilos individuales  
y generalmente presentarán cierto grado de torsión o entrela-  
zamiento para permitir la manipulación del hilo. Sin embargo,  
30 como la densidad del hilo es aumentada por un grado de tor-

1 sión más alto o un mayor entrelazamiento, se hace más difícil  
que la composición de recubrimiento penetre uniformemente en  
el hilo. Pueden utilizarse hilos dotados de volumen y textu-  
rados.

5 La composición de recubrimiento es un fluido que  
contiene partículas de uno o más óxidos o compuestos de óxi-  
dos, un precursor de dichos óxidos o compuestos de óxidos o  
ambos. Los óxidos (v.g. alúmina, magnesia, sílice) o compues-  
tos de óxidos (v.g. mullita, espinela) tienen unos puntos de  
10 fusión de 1000°C como mínimo (preferiblemente de 1600°C como  
mínimo y puede ser tan alto como 2800°C o más). Los precursor-  
res adecuados son el hidrato de alúmina, el cloroacetato de  
aluminio básico, el cloruro de aluminio y el acetato magné-  
sico. Preferiblemente, del 60 al 90 % de la matriz cerámica  
15 procede de partículas de los óxidos (o compuestos de óxidos)  
en la composición de recubrimiento y el 10-40 % procede de un  
precursor. La composición se convierte por calentamiento en  
un óxido refractario, una mezcla de óxidos y/o compuestos de  
óxidos y entonces constituye la "matriz cerámica" aquí cita-  
da. En el interioro sobre el artículo acabado hay del 15 al  
20 80 % en peso de matriz cerámica, preferiblemente del 30 al 60%.

25 Por el término "cerámica" se entiende un cuerpo de  
estructura cristalina o parcialmente cristalina, que es pro-  
ducido a partir de sustancias esencialmente inorgánicas, no  
metálicas, generalmente óxidos y que es formado o bien a par-  
tir de una masa fundida que solidifica al enfriar o formado  
y simultánea o posteriormente madurado por la acción del  
calor.

30 La composición de recubrimiento debe formar, a una  
temperatura relativamente baja, un recubrimiento sólido que

1        tenga una resistencia suficiente para actuar como fundamento  
estructural para mantener la forma del artículo durante el  
tratamiento térmico posterior y durante el uso final.

5        La composición del recubrimiento debe ser tal que  
se evite el derretimiento con las fibras a las temperaturas  
de cocción y uso final.

10        En general, las composiciones de recubrimiento  
pueden ser seleccionadas entre composiciones y cementos ce-  
rámicos o refractarios, teniendo en cuenta los requisitos  
anteriores. Preferiblemente, la composición de recubrimiento  
debe dar una matriz cerámica conteniendo por lo menos un  
40 % en peso de alúmina, estando seleccionados los otros óxi-  
dos entre los de los metales del Grupo IIA y Grupo IVb del  
Sistema Periódico, tales como BaO, CaO, MgO, ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>.

15        Preferiblemente, la composición de recubrimiento  
es uniformemente distribuída alrededor de las fibras del hi-  
lo. La distribución es afectada por la viscosidad de la com-  
posición de recubrimiento, por el método de aplicación, por  
la densidad (o apretura del haz de hilos), por la naturaleza  
20        del hilo y por la cantidad de la composición de recubrimiento.  
La composición debe tener una viscosidad que sea suficiente-  
mente baja para permitir el flujo y alguna penetración en los  
huecos del hilo pero suficientemente alta para facilitar la  
adhesión a la estructura del hilo. Las partículas sólidas  
25        presentes en la composición de recubrimiento deben tener un  
diámetro preferiblemente inferior a unas 20 micras (y todavía  
mejor inferior a 2 micras) para favorecer la penetración en  
los huecos situados entre las fibras del hilo.

30        Preferiblemente, la composición de recubrimiento  
se aplica, en una cantidad calculada como matriz cerámica del

1 20-50 % del peso de la estructura final, al hilo de fibra sí-  
líceas antes de que el hilo sea dispuesto en capas, como se  
describe más adelante, para conseguir una distribución uni-  
5 forme del recubrimiento. La totalidad o parte de la composi-  
ción de recubrimiento también puede ser aplicada, si se de-  
sea, después de haber obtenido las capas de hilo.

Las composiciones de recubrimiento que son con-  
venientemente dispersiones o soluciones acuosas, pueden ser  
aplicadas al hilo de muchas maneras tales como inmersión del  
10 hilo en un baño, uso de un rodillo de acabado, pulverización,  
etc. El paso de un hilo recubierto en mojado a través de un  
troquel ha resultado ser útil para obtener una buena distri-  
bución de la composición de recubrimiento y controlar el ni-  
vel de recubrimiento.

15 Uno o más cabos de hilo de fibra silíceas, con o  
sin torsión, es arrollado entrecruzadamente sobre un núcleo  
de la forma deseada. El arrollamiento se realiza convenientemente  
con una máquina arrolladora de hilo convencional, de  
precisión, a tensión constante, con una relación constante de  
20 velocidad transversal y velocidad angular de la bobina, tal  
como la arrolladora Leeson T-959.

Un proceso de arrollamiento típico comenzará en el  
borde de la izquierda de la bobina a un ángulo de arrollamien-  
to dado,  $\theta$ , como se describe en la Figura 5. El hilo for-  
25 mará un ángulo con un plano normal al eje del tubo de  $(180^\circ -$   
 $\theta)$  medido en el sentido de las agujas del reloj. La segunda  
capa de hilo es arrollada de derecha a izquierda y forma el  
ángulo  $\theta$  con el plano anterior, medido en el sentido de las  
agujas del reloj. Esto da una configuración de forma rómbica  
30 (idealmente un rombo) con un ángulo interior de  $2\theta$  que conec

1 ta la diagonal A de la Figura 5 que corre en el plano normal  
al eje del tubo alrededor de la circunferencia del tubo. El  
tamaño y la forma de los rombos formados por la intersección  
de los hilos es definido por el ángulo de arrollamiento,  $\theta$ ,  
5 y por la diagonal A.

Se usan unos ángulos de arrollamiento de 3 a  $52^{\circ}$   
(preferiblemente de  $25^{\circ}$  a  $35^{\circ}$ ) y la diagonal A mide de 0,05  
a 0,8" (1,3 a 20 mm) (preferiblemente de 0,1 a 0,3", 2,5 a  
7,6 mm). Preferiblemente, la distancia perpendicular (B) en-  
10 tre hilos paralelos sucesivos que forman los lados opuestos  
del rombo es por lo menos de 0,10" (2,5 mm) ( $B = \text{diagonal A.}$   
 $\text{sen } \theta$ ). Estos parámetros se calculan para la superficie in-  
terna del tubo, basados en medidas del lado externo del tubo  
ya que  $\theta$  disminuye y la diagonal A aumenta a medida que au-  
15 menta el espesor de la pared.

Para algunos dibujos, puede ser necesario arrollar  
dos o más capas a un valor B y un ángulo  $\theta$  dados antes de for-  
mar el rombo. En estos casos, los rombos se formarán con ca-  
pas de hilo no adyacentes.

20 La coincidencia de las aperturas de forma rómbica  
sobre capas sucesivas de hilo puede ser controlada para for-  
mar conductos que son aproximadamente radiales o conductos  
que siguen una trayectoria curvada desde dentro a fuera.

25 Además de los dibujos uniformes de arrollamiento,  
pueden obtenerse mezclas de aperturas de dos o más tamaños  
diferentes mediante la modificación apropiada del arrolla-  
miento.

30 Los núcleos de arrollamiento comprenden formas  
que tienen un centro continuamente hueco y cuyas secciones  
transversales perpendiculares al eje del núcleo pueden ser

1      circulares o no circulares, v.f. elipses, cuadrados y triángulos y que pueden estar ahusadas.

5               El tubo con la composición de recubrimiento se seca y calienta. Durante este tratamiento de calefacción o cocido, solidifica la composición de recubrimiento presente sobre el hilo. Las composiciones de recubrimiento típicas requerirán temperaturas entre unos 350 y 900°C para separar la mayor parte de los productos volátiles y para desarrollar la cristalinidad y la resistencia en la matriz. Esta calefacción  
10      convierte los precursores de la composición de recubrimiento en los óxidos (v.g. alúmina). Bajo algunas circunstancias, por ejemplo a altos niveles del precursor en la composición de recubrimiento, el proceso de combustión puede producir pequeñas grietas en el recubrimiento cerámico debido a contracciones.  
15      Estas son preferiblemente "sanadas" aplicando una o más aplicaciones adicionales del compuesto de recubrimiento al tubo, con secado y cocción moderada entre capas. Estas aplicaciones adicionales aumentan la resistencia del tubo al alabeo o deformación durante la cocción a alta temperatura, especialmente cuando el tubo es cocido sin soporte en posición vertical.  
20

              Puede ser conveniente calentar el tubo por encima de 900°C para aumentar todavía más la resistencia y la cristalinidad de la matriz cerámica. Sin embargo, la temperatura máxima utilizada debe ser inferior a 1200°C porque la sílice de las fibras o de la matriz puede comenzar a cristalizar en cristobalita a 1200°C. El exceso de cristobalita es indeseable ya  
25      que experimenta una variación de volumen a 200-270°C que contribuye a una mala resistencia al choque térmico. Los artículos acabados deben contener no más del 15 % de cristobalita  
30      en peso y preferiblemente 0 o menos del 5 %.

1 Opcionalmente, puede agregarse composición de re-  
cubrimiento adicional al tubo anterior cocido a temperatura  
alta, en una cantidad suficiente para formar una matriz cerá-  
mica equivalente al 5-25 % del peso final del tubo y el tubo  
5 puede calentarse a temperatura moderada (alrededor de 900°C)  
para formar un buen sustrato para un catalizador.

Un procedimiento preferido utiliza un hilo de fi-  
bras de vidrio silíceo que comprende 61-66 % de SiO<sub>2</sub>, 20-26 %  
de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 9-15 % de MgO. Se aplica al hilo una composición  
10 de recubrimiento constituida esencialmente por alúmina y un  
precursor de alúmina (cantidad suficiente para dar un recu-  
brimiento cerámico equivalente al 27-34 % del peso del tubo  
final) antes de que el hilo sea arrollado al tubo. El tubo  
arrollado se seca a 150°C, se calienta a unos 600°C, se mantie-  
15 ne a esa temperatura durante 45 minutos y se enfría. Se apli-  
ca composición de recubrimiento de alúmina adicional en una  
cantidad tal que se obtiene una matriz cerámica equivalente  
al 9-12 % del peso del tubo final y el tubo se seca a 150°C.  
El tubo seco se cuece a una temperatura elevada de 900-1150°C  
20 en un periodo de 2,5 a 8 horas, se mantiene a la temperatura  
máxima durante 0,25 a 24 horas y se enfría. Todavía mejor, to-  
da la composición de recubrimiento se aplica antes de que el  
tubo sea arrollado para dar el tubo final conteniendo 36-46 %  
en peso de una matriz cerámica.

25 El producto

Los productos de la invención son útiles como reac-  
tores a temperatura elevada para la transformación química ta-  
les como la conversión de hulla en combustibles líquidos o ga-  
seosos, amoxidación de propileno a acrilonitrilo y refino del  
30 petróleo crudo, para la reducción de los humos industriales,

1 reacciones de tratamiento de aguas residuales tales como oxi-  
dación del amoniaco y para los gases de escape y humos conta-  
minantes donde el gas fluye lateralmente a través de las pare-  
des porosas del tubo reticulado para entrar en contacto con  
5 un catalizador soportado por el producto. Son sorprendentemen-  
te eficaces como soportes de catalizadores y se postula que  
esto puede ser debido al flujo turbulento a través de los ca-  
nales de las paredes del cuerpo compuesto y a la elevada su-  
perficie específica de la estructura. Por ejemplo, la Figura  
10 4 muestra un reactor que comprende un contenedor cilíndrico  
de extremos abiertos con paredes (30) y un gas de escape que  
entra en la cámara (31), atraviesa los agujeros o perforacio-  
nes (32) de la pared (33) pasando a la cámara anular (34) y  
desde allí a través de las aperturas (35) del tubo de esta  
15 invención (36) al espacio central (37) y sale a través de la  
cámara (41). El tubo es soportado por unas palomillas móvi-  
les (38) y (44) y empujado por el resorte (39) a la placa  
final (40). Para fijar el reactor a un sistema y silenciador  
de escape, se utilizan los medios de montaje (42) y (43).  
20 Aunque menos preferido, los humos de escape pueden entrar en  
(41) y salir por la cámara (31).

La estructura cocida puede ser recubierta con un  
catalizador y utilizada así como substrato o soporte de un ca-  
talizador. Los catalizadores adecuados son los metales precio-  
25 sos (Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) en forma elemental o de óxidos y  
los óxidos, vanadatos, cromatos, cromitos, manganatos, mangani-  
tos, estannatos, molibdatos, wolframatos, niobatos o tantala-  
tos de hierro, cobalto, níquel, cromo, manganeso, cobre, cinc,  
30 plata y cadmio y las sales de las tierras raras. Estos catali-  
zadores pueden ser aplicados sobre las estructuras por absor-

1 ción de un compuesto adecuado conteniendo el componente cata-  
lítico activo o imbibición del componente activo o de su pre-  
cursor de una suspensión, seguido de secado y conversión en  
5 el componente activo. Puede ser conveniente recubrir la es-  
tructura con un material refractario inerte adecuado, de gran  
superficie específica, antes de agregar el catalizador. Los  
catalizadores también pueden estar presentes en las fibras,  
en un recubrimiento sobre las fibras o en el compuesto de re-  
cubrimiento. Habitualmente, la actividad catalítica implica  
10 la oxidación de monóxido de carbono, hidrocarburos y/o resi-  
duos de hidrocarburos o la reducción de óxidos de nitrógeno.

Los productos preferidos de la invención tienen  
una resistencia a la compresión de 30 psi (2,1 kg/cm<sup>2</sup>) como  
mínimo (todavía mejor de 100 psi, 7,0 kg/cm<sup>2</sup>, como mínimo) y  
15 tan alta como 600 psi (42 kg/cm<sup>2</sup>), una temperatura de rotura  
por termofluencia medida bajo una fuerza de compresión de  
4 psi (0,28 kg/cm<sup>2</sup>) como mínimo superior a 1200°C (todavía  
mejor de 1300°C como mínimo), una caída de presión compendi-  
da aproximadamente entre 1 y 100 pulgadas (2,5-250 cm) de  
20 agua y todavía mejor inferior a 20 pulgadas (51 cm). Los pro-  
ductos preferidos de la invención tienen una resistencia al  
choque térmico tal que retienen una resistencia a la compre-  
sión de 30 psi (2,1 kg/cm<sup>2</sup>) como mínimo (y tan alta como 300  
psi, 21 kg/cm<sup>2</sup>) después de 5 ciclos de: colocar una unidad  
25 fría en una estufa a 950°C, calentar durante 5 minutos, sacar-  
la de la estufa y enfriar al aire a la temperatura ambiente  
durante 5 minutos.

Procedimientos de ensayo:

30 La temperatura de ablandamiento de un hilo se obtie-  
ne colocando un trozo de hilo de 2" (5,1 cm) a través de los

1        lados de una cápsula de alúmina de una anchura de 1" (2,5 cm)  
aproximadamente, de manera que se extiendan unas longitudes  
aproximadamente iguales más allá de ambos lados, calentando  
la cápsula y la fibra en un horno elevando la temperatura por  
5        incrementos de 50°C hasta que el hilo se alabea en cualquier  
extremo o en el centro.

Las fases cristalinas se determinan por exploraciones con el difractor de rayos X de muestras en polvo.

10        La resistencia a la compresión se determina por  
aplastamiento de un tubo a lo largo de su eje de rotación y  
entre dos placas de acero planas que se mueven a una velocidad  
de 0,10 pulgadas/minuto (2,5 mm/minuto) en un instrumento  
Instron. La resistencia a la compresión viene dada en libras/  
pulgada<sup>2</sup> (psi) o en kilogramos/cm<sup>2</sup> (kg/cm<sup>2</sup>) obtenida divi-  
15        diendo la fuerza de ruptura por el área transversal del tubo.

La permeabilidad a los gases o resistencia del tubo reticulado al flujo gaseoso, expresada como la caída de presión ( $\Delta P$ ) en pulgadas (cm) de agua, se determina haciendo pasar aire ambiente a 150 pies<sup>3</sup>/minuto (4,25 m<sup>3</sup>/minuto) a  
20        través de sus paredes laterales y midiendo la presión en el  
conducto de 2" (5,1 cm) de diámetro interno. La base del tubo  
reticulado se mantiene contra un collarín hermético al extremo  
del conducto y la parte superior del tubo se taponera con  
una placa.

25        Se utilizan técnicas normales de análisis microestructural empleando microscopía óptica y/o electrónica para caracterizar la porosidad de la matriz (referencia Ceramic Microstructures, editada por R.M. Fulrath y J.A. Pask, J. Wiley and Sons, Inc., New York, 1968, págs. 27-70).

30        La preparación de la muestra implica el montaje,

1 molienda y pulimento de muestras representativas de interés  
(detalles descritos en la referencia anterior, págs. 187-  
206).

5 Las fibras se distinguen fácilmente de la fase de  
matriz debido a la retención de su forma fibrosa. La carac-  
terización de la matriz se realiza de manera que incluya los  
poros generados por el desprendimiento de los productos volá-  
tiles y las grietas generadas debido al encogimiento de la  
composición de lavado del precursor de la matriz de conte-  
10 nido relativamente bajo en sólidos, durante la cocción.

La rotura por termofluencia es una medida de las  
propiedades de soporte de la carga a alta temperatura de las  
estructuras. Las estructuras se colocan verticalmente con un  
peso equivalente a una fuerza de 4 a 10 libras/pulgada<sup>2</sup>  
15 (0,28 a 0,70 kg/cm<sup>2</sup>) de área de la pared transversal del tu-  
bo, en una estufa a unos 600°C. La temperatura se eleva len-  
tamente con periodos de mantenimiento de 0,5 horas, a incre-  
mentos de unos 100°C, hasta más allá de 1000°C hasta que la  
estructura evidentemente se abomba, riza, alabea o rompe. La  
20 temperatura (°C) a la cual sucede esto se denomina la "tempe-  
ratura de rotura por termofluencia".

#### EJEMPLOS

En los siguientes ejemplos, todos los porcentajes  
se dan en peso salvo indicación en contrario.

25 Un tubo preferido es el que comprende una fibra de  
vidrio "S" y una matriz de alúmina.

Las fibras de vidrio S ("Fiberglas S" fabricadas  
por Owens-Corning Fiberglas Corporation de Toledo, Ohio) uti-  
lizadas en los ejemplos tienen una composición nominal de  
30 64-66 % de SiO<sub>2</sub>, 24-26 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 9-11 % de MgO, una resis-

1 tencia a la tracción de alrededor de 650.000 psi (45.699 kg/  
cm<sup>2</sup>) a 25°C y alrededor de 350.000 psi (24.607 kg/cm<sup>2</sup>) a  
600°C y una temperatura de ablandamiento de unos 850°C. Un  
-5 hilo de 300 deniers de fibras de vidrio S contiene 204 fila-  
mentos de unas 0,4 mils (0,0102 mm) de diámetro.

EJEMPLO 1

A. Se doblan y tuercen 12 cabos de hilo de filamen-  
to continuo de vidrio "S" para dar un denier total del hilo  
de 3600 aproximadamente. Este hilo se sumerge en una composi-  
10 ción de recubrimiento y el hilo recubierto se arrolla en un  
mandril de 2" (5,1 cm) de diámetro externo, de forma entrecru-  
zada, utilizando un ángulo de arrollamiento ( $\theta$ ) de 39° y una  
diagonal A de 0,23" (5,8 mm) y se seca a la temperatura ambien-  
te durante la noche. Se retira el mandríl y el tubo se cuece  
15 a 900°C durante 30 minutos.

La composición de recubrimiento empleada contiene  
25 partes de solución de vidrio soluble de 40-42° Baumé (alre-  
dedor de 40 % de sólidos), 100 partes de agua y 100 partes de  
20  $\alpha$ -alúmina finamente dividida que no contiene partículas mayo-  
res de 2 micras.

El tubo cocido final contiene 60 % de fibras de vi-  
drio y 40 % de una matriz cerámica. El tubo de 6,5" (16,5 cm)  
pesa 215 g.

Las propiedades se encuentran en la Tabla I.

25 B. Un tubo reticulado, fabricado por un procedimien-  
to similar al de A y aproximadamente con la misma composición,  
se monta en un receptáculo y se hace funcionar sobre la basada  
de un motor como sigue: los cabos del tubo se protegen con ce-  
mento "Cera-Kote" y se aplica alrededor de 1 g de platino. El  
30 tubo se monta a resorte en un receptáculo similar al mostrado

1 en la Figura 4 y se conecta al sistema de escape de un motor  
Chevrolet V-8 de 350 pulgadas<sup>3</sup> (5735 cm<sup>3</sup>) en una bancada. El  
motor se monta de manera que una batería de 4 cilindros fun-  
5 ciona durante 15 minutos, se desconecta y comienza a funcio-  
nar la otra batería. Esto da lugar a que la temperatura de  
los gases de escape varíe cada 15 minutos. El tubo sobrevive  
264 horas de ciclos de 120 a 620°C, 236 horas de 120 a 730°C,  
40 horas de 815°C constantes y 47 horas de ciclos de 120 a  
815°C, reteniendo su integridad, es decir, su forma.

10

EJEMPLO 2

15

20

25

30

Un hilo de 3600 deniers con 1,5 vueltas S/pulga-  
da (1,5 cada 2,5 cm) de fibras de vidrio S continuas (diáme-  
tro de la fibra: 11-12 micras) se impregna con una compo-  
sición de recubrimiento haciéndolo pasar sobre un rodillo de aca-  
bado y se arrolla helicoidalmente sobre un núcleo en forma en-  
trecruzada utilizando un ángulo de arrollamiento ( $\theta$ ) de 26°  
y una diagonal A de 0,14" (3,5 mm). El núcleo, con un diáme-  
tro de unas 1,8" (4,6 cm), está constituido por un tubo de  
acero inoxidable cubierto con una capa de una toalla de papel  
y una capa superpuesta de lámina de aluminio pesada. El tubo  
de hilo con el forro de aluminio se saca del tubo de acero y  
se seca a 150°C. La composición de recubrimiento se prepara  
mezclando:

9830 g de la  $\alpha$ -alúmina del Ejemplo 1

4494 g de solución acuosa al 50 % de  $Al_2(OH)_5Cl$ .

$2H_2O$

2775 ml de agua

79 ml de HCl concentrado

y se muele a bolas la mezcla durante la noche.

Se sacan los tubos secos con el forro de aluminio y:

1 (A) se introducen en una estufa fría y se calienta hasta  $900^{\circ}\text{C}$  en unas 2 horas, se mantiene a  $900^{\circ}\text{C}$  durante una hora aproximadamente y se enfría;

5 (B) se calienta a  $1000^{\circ}\text{C}$  en 2 a 3 horas, se mantiene a esa temperatura durante una hora aproximadamente y se enfría;

(C) se calienta a  $1100^{\circ}\text{C}$  en unas 3 horas, se mantiene a esa temperatura durante una hora aproximadamente y se enfría.

10 Los tubos finales tienen una longitud de unas 5,8" (14,7 cm). Las propiedades se encuentran en la Tabla I. Las fibras se encuentran en forma de fibras predominantemente separadas. Las fibras de la Muestra A son todavía fibras de vidrio ya que la única fase cristalina presente (deducida por rayos X) es la de  $\alpha$ -alúmina. Ninguna de las muestras contiene nada de cristobalita. Las Muestras B y C indican la presencia de  $\mu$ -cordierita, una fase metaestable. Todas las muestras tienen un  $\Delta P$  comprendido entre 1 y 20" (2,5 y 51 cm) de agua. Las propiedades adicionales se encuentran en la Tabla I.

20 Los tubos (D), (E) y (F) se arrollan como antes utilizando un ángulo de arrollamiento ( $\theta$ ) de  $29^{\circ}$  y una diagonal A de 0,12" (3 mm). La composición de recubrimiento se prepara mezclando los siguientes ingredientes en el orden dado:

25 360 partes de una solución acuosa al 50 % de  
 $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$

2,75 partes de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

11,0 partes de ácido clorhídrico concentrado (aproximadamente 37 % de HCl)

30 130,0 partes de partículas de  $\alpha$ -alúmina con un tama-

1

ño medio de partícula de unas 0,5 micras.

5

10

15

20

La mezcla se agita durante 6 a 12 horas para disolver los ingredientes solubles y después se trata durante 4 horas en un molino de molienda en mojado Sweco Vibro-Energy (Modelo M45L de la Sweco Co., Los Angeles, California) para obtener una buena dispersión y romper los agregados de alúmina (98 % de partículas no mayores de 2 micras). Esta dispersión, con una viscosidad de unos 120 centipoises a 30°C, se diluye con una pequeña cantidad de agua hasta una viscosidad de 65 centipoises a unos 26°C. Los tubos se secan, se calientan a 600°C, se mantienen a esa temperatura durante 45 minutos y se enfrían. Los tubos fríos se sumergen en un baño de la composición de recubrimiento anterior, diluido hasta una viscosidad de 60 centipoises a unos 26°C y después se seca el tubo. A continuación los tubos se introducen en una estufa fría que se calienta hasta la temperatura máxima, se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos y se enfría. La cantidad total de matriz cerámica y la porción derivada de la aplicación previa al arrollamiento (a) y posterior al arrollamiento (b) de la composición de recubrimiento se encuentran en la tabla siguiente:

25

<u>Artículo</u>	<u>Matriz cerámica, %</u>			<u>Temperatura máxima, °C</u>
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>Total</u>	
D	25	12	37	900
E	20	9	29	1000
F	24	12	36	1100

30

Los artículos D, E y F tienen todos ellos una temperatura de deformación por fluencia de 1300°C, unas resistencias a la compresión de 30 psi (2,1 kg/cm<sup>2</sup>) como mínimo, unos valores de  $\Delta P$  de 1-40" (2,5-102 cm) y contienen menos del 5 %

1 de cristobalina. Todos los tubos tienen unas longitudes de  
unas 6" (15 cm), un diámetro interno de 1,8" (4,6 cm). Los tu  
bos D, E y F tienen unos espesores de pared de 0,60" (1,52 cm)  
0,57" (1,45 cm) y 0,56" (1,42 cm) respectivamente y pesan  
5 430, 385 y 428 g.

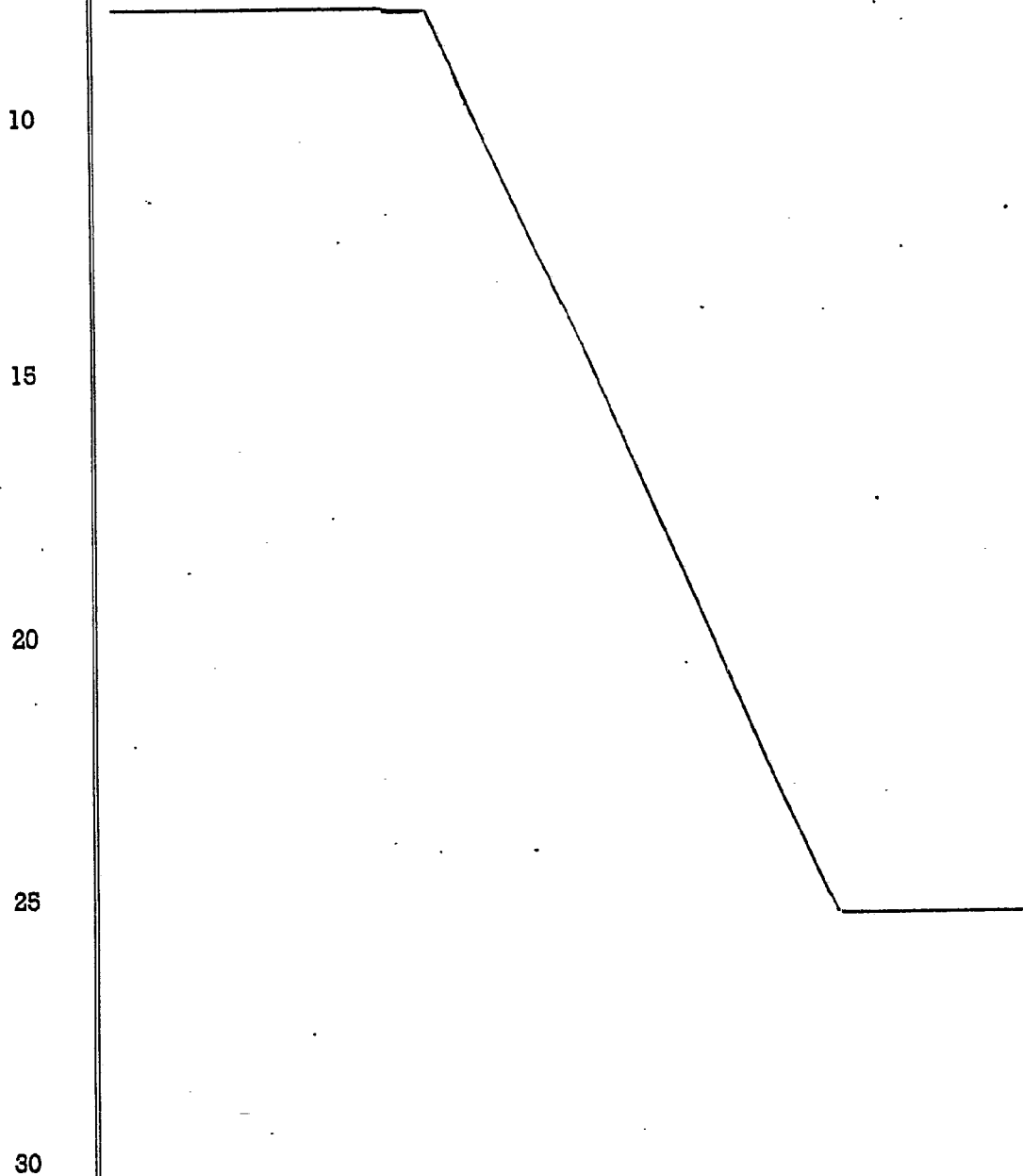
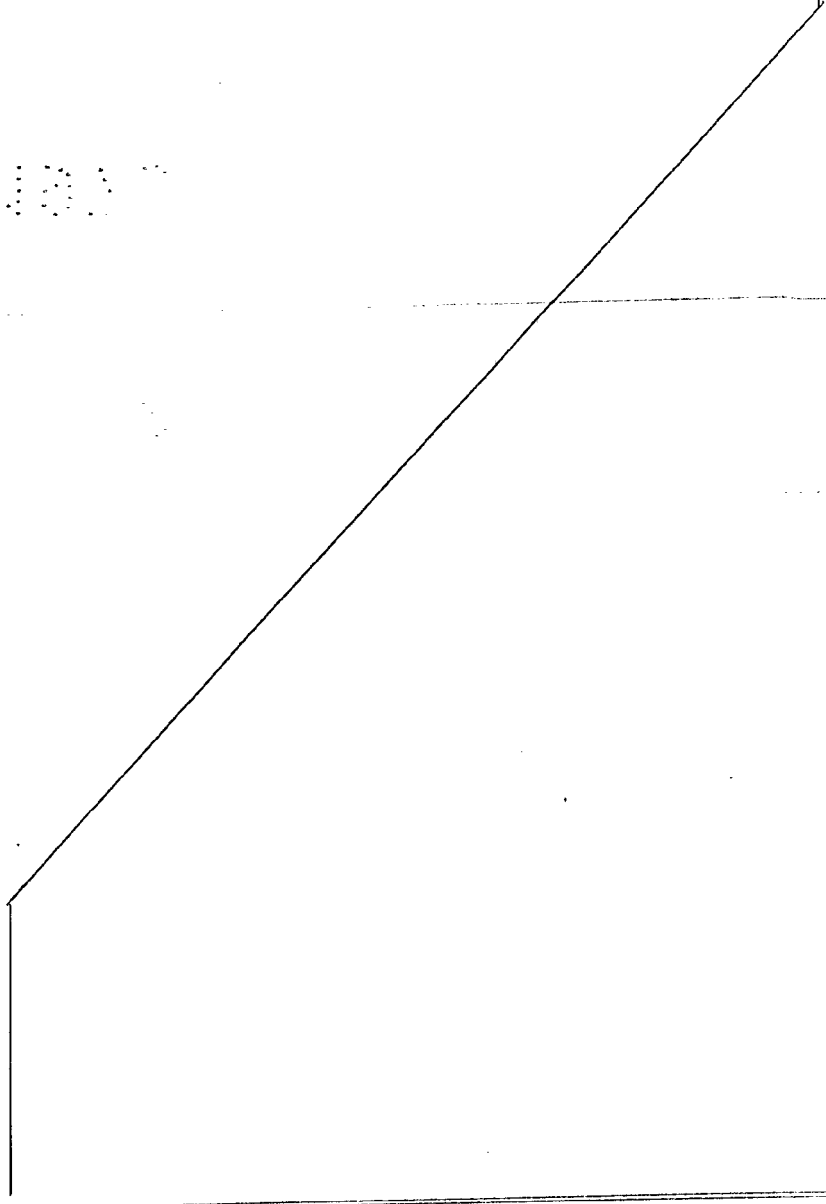


TABLA I

Ej.	Tubo				$\Delta P$ , pulgas de agua (cm)	Peso del tubo (g)
	Matriz cerámica, %	Diámetro interno, pulgadas (cm)	Espesor de la pared, pulgadas (cm)	Resistencia a la compresión, psi (kg/cm <sup>2</sup> )		
1A	40	2,0(5,1)	0,31(0,79)	74 (5,2)	<1(<2,5)	
2A	46	1,8(4,6)	0,54(1,4)	326 (22,9)		489
2B	47	1,8(4,6)	0,59(1,5)	440 (30,9)		505
2C	48	1,8(4,6)	0,56(1,4)	393 (27,6)		409

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



1

5

10

15

20

25

30

1

Ej.	Matriz cerámi ca. %	Tubo		Resiste la comp psi (kg	
		Diámetro interno, pulgadas (cm)	Espesor de la pared, pulgadas (cm)		
5	1A	40	2,0(5,1)	0,31(0,79)	74 (5,
	2A	46	1,8(4,6)	0,54(1,4)	326 (22
	2B	47	1,8(4,6)	0,59(1,5)	440 (30
	2C	48	1,8(4,6)	0,56(1,4)	393 (27

10

En resumen, la Patente de Invención que se s

15

20

25

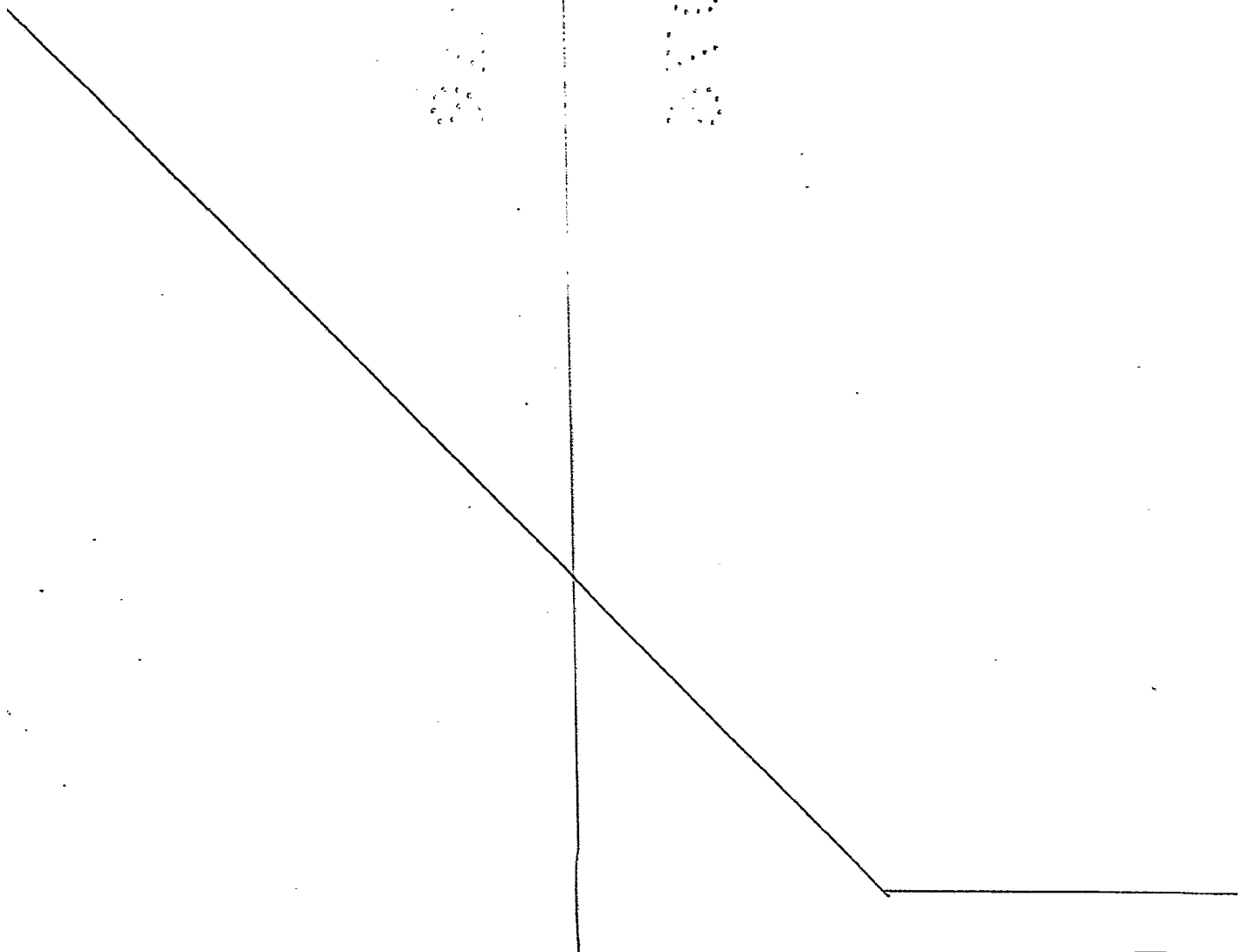
30

TABLA I

tubo

<u>Espesor de la pared, pulgadas (cm)</u>	<u>Resistencia a la compresión, psi (kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u><math>\Delta P</math>, pulgadas de agua (cm)</u>	<u>Peso del tubo (g)</u>
0,31(0,79)	74 (5,2)	<1(<2,5)	
0,54(1,4)	326 (22,9)		489
0,59(1,5)	440 (30,9)		505
0,56(1,4)	393 (27,6)		409

patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

25

30

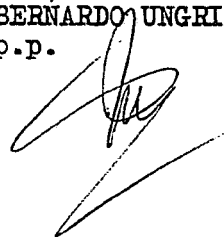
1. Un procedimiento para la preparación de un soporte de catalizador en forma de un tubo de cerámica reforzado con fibra, con paredes permeables a los fluidos, que comprende las operaciones de: disponer el hilo constituido esencialmente por fibras silíceas, conteniendo por lo menos un 18 % de alúmina, en hileras separadas, esencialmente paralelas, para formar capas, siendo la relación de las capas tal que el hilo que se cruza define una multiplicidad de aperturas en forma aproximadamente rómbica que se extienden a través de la estructura, recubrir el hilo antes o después de su colocación con una composición fluída que contiene partículas de por lo menos un óxido refractario o un compuesto de óxidos refractarios, un percusor de dicho óxido o de dicho, compuesto de óxidos o ambas partículas y un precursor, calentar las fibras recubiertas lentamente para separar las materias volátiles de la composición y después a una temperatura más alta, pero inferior a 1200°C, para convertir la composición en una matriz cerámica y enfriar las fibras y opcionalmente agregar composición fluída adicional, secar y cocer, siendo la cantidad de composición fluída aplicada sobre las fibras suficiente para constituir del 15 al 80 % del peso del recubrimiento cerámico.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN SOPORTE DE CATALIZADOR EN FORMA DE UN TUBO DE CERAMICA REFORZADO CON FIBRA.

1            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-  
sente memoria descriptiva que consta de veintitres páginas  
mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 16 Abril 1.974  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.



10

15

20

25

30

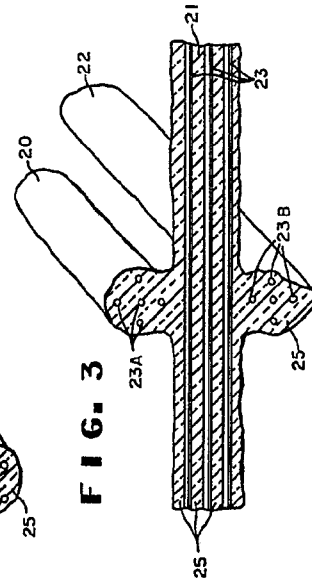
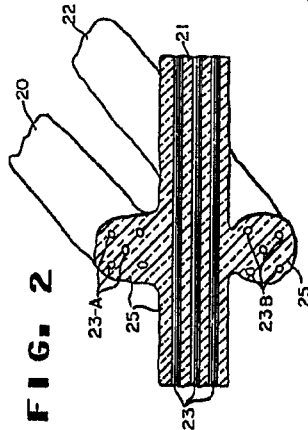
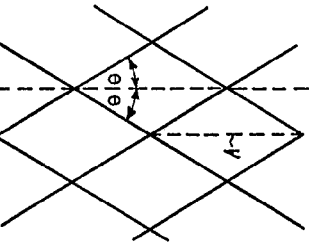
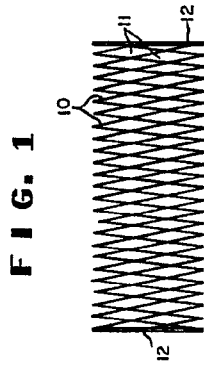
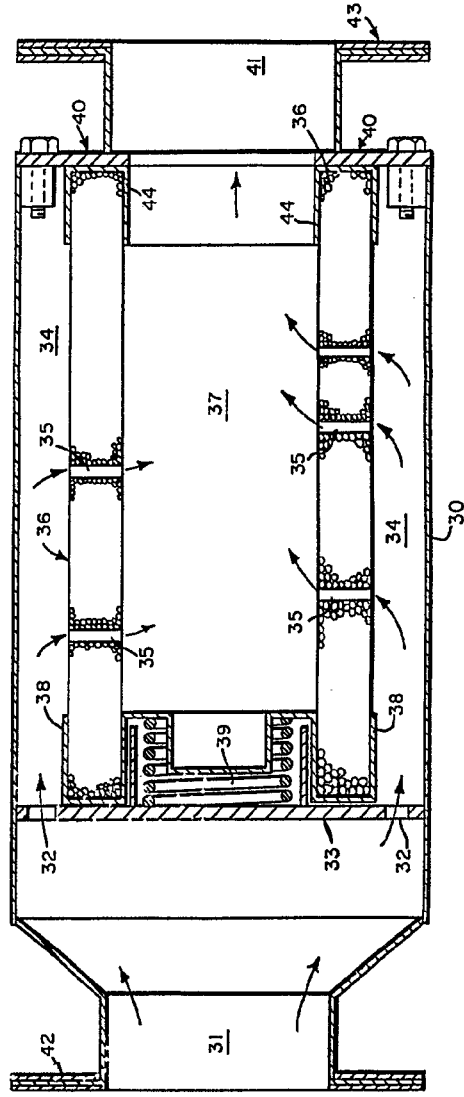
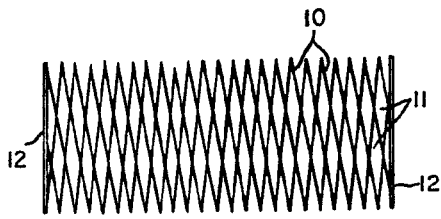


FIG. 4

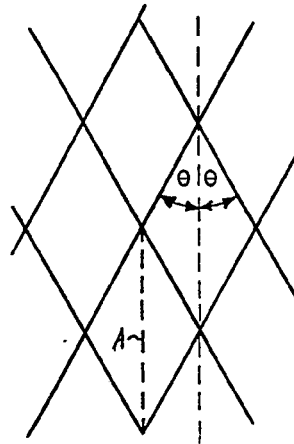


ESCALA VARIABLE  
 16 Abril 1974  
 MARINO BARBARDO UNGER  
 p.p.

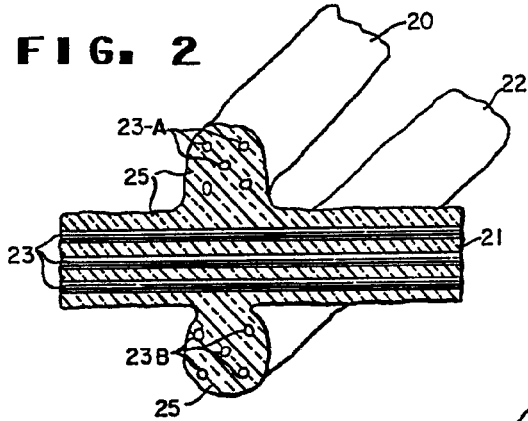
**FIG. 1**



**FIG. 5**



**FIG. 2**



**FIG. 3**

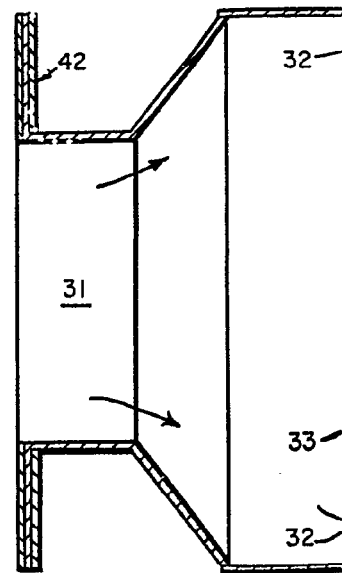
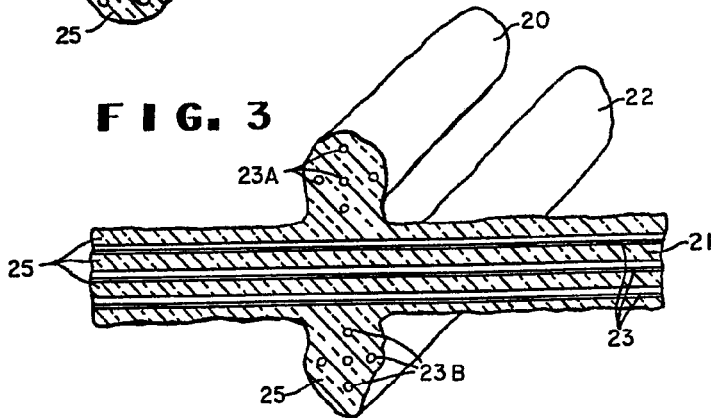
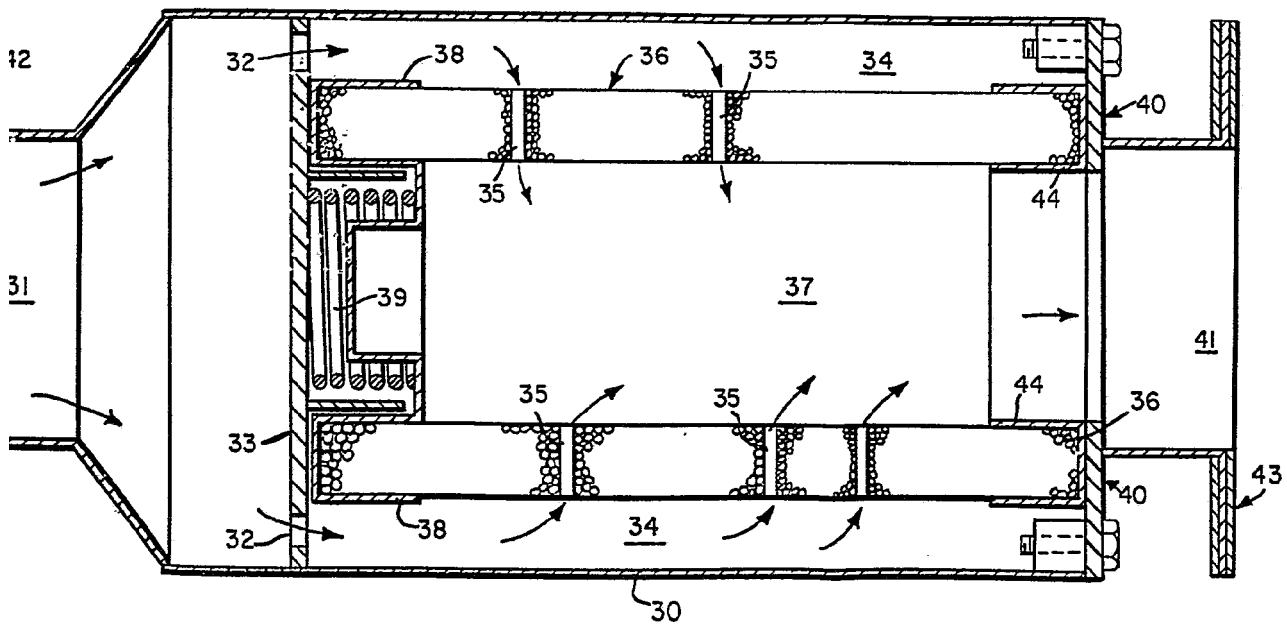


FIG. 4



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 16 Abril 1.974  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.