



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO 450.973	10 A1
	21 FECHA DE PRESENTACION 25-8-76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 607.775	32 FECHA 26-8-75	33 PAIS EE.UU.
---	---------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN SISTEMA DE CATALIZADOR"
--

71 SOLICITANTE (S) ENGELHARD MINERALS & CHEMICALS CORPORATION (Case No 73-114)
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 430. Mountain Avenue, Murray Hill, Nueva Jersey, Estados Unidos <sup>1</sup> de América.
--

72 INVENTOR (ES) Leon M. Polinski, George W. Roberts y Saul G. Hindin.
---

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 63.108)
--

1 FUNDAMENTO DE LA INVENCION

La invención se refiere, en general, a sistemas de catalizador y, más en particular, a configuraciones de catalizador para sistemas de catalizador que funcionan a 5 temperaturas elevadas.

Los sistemas de catalizador están diseñados para que funcionen dentro de un margen de temperaturas de funcionamiento prescrito. Si se excede del margen de temperaturas prescrito, puede destruirse la actividad del cataliza- 10 dor o hacerse éste ineficaz de otro modo. En particular, si ha de mantenerse una baja temperatura de ignición en el extremo frontal o porción de aguas arriba del catalizador, la actividad catalítica en el extremo frontal ha de ser mantenida a un nivel sustancialmente constante.

En la mayor parte de los presentes sistemas de 15 catalizador que funcionan de manera esencialmente adiabática, la temperatura de funcionamiento normal de la porción de aguas abajo del sistema (la parte más caliente del sistema) puede ser tan alta como de aproximadamente 815°C o ligeramente superior, y se dispone de composiciones de cata- 20 lizador que proporcionan satisfactoriamente, tanto una elevada actividad, como una estabilidad frente a la temperatura, para esta temperatura. Solamente la porción de aguas abajo se aproxima a las temperaturas más altas, debido a que, 25 durante el funcionamiento en estado estacionario de un sistema de catalizador esencialmente adiabático que soporta una reacción típica exotérmica, se establece una distribución de temperatura a lo largo de la longitud del catalizador, estando a la temperatura más alta la porción de aguas abajo del catalizador, y estando la porción inicial o de 30

1 aguas arriba del catalizador, a una temperatura más baja.

5 En los sistemas de combustión que utilizan un catalizador, por ejemplo, de la clase descrita en la solicitud de patente de EE.UU 358.411, presentada el 8 de mayo de 1973, y titulada "Combustión térmica catalíticamente soportada", no son raras las temperaturas de funcionamiento del orden de aproximadamente 950 a 1750°C en la porción de aguas abajo del catalizador. Por lo tanto, tales sistemas utilizan una composición de catalizador que conserva cantidades substanciales de actividad catalítica a temperaturas elevadas. El catalizador ha de mantener una baja temperatura de ignición para ser eficaz. Sin embargo, algunas composiciones de catalizador pueden ser relativamente menos activas, cuando se comparan con catalizadores de actividad más alta que se utilizan a temperaturas más bajas.

15 Los sistemas de catalizador alveolar, tales como los que se describen en la solicitud de patente de EE.UU 358.411, pueden funcionar de tal manera que la temperatura de la porción de aguas arriba de la configuración del catalizador está determinada principalmente por la transferencia de calor, tanto por conducción térmica como por radiación térmica, desde la porción de aguas abajo del catalizador. En particular, en los catalizadores alveolares, la transferencia de calor debida a la radiación puede ser sustancial, debido a las trayectorias en línea recta desde la porción de aguas abajo hasta la porción de aguas arriba. La temperatura de la porción de aguas arriba en condiciones de estado estacionario, puede ser estimada con exactitud de acuerdo con los principios aceptados de transferencia de calor, tomando en cuenta (1) el coeficiente de transferencia de calor

20

25

30

1 debido a la conductividad térmica desde la porción de aguas  
abajo hasta la porción de aguas arriba o inicial del siste-  
ma de catalizador y (2) el coeficiente de transferencia de  
calor debido a la transferencia de calor radiante desde la  
5 porción de aguas abajo del sistema de catalizador hasta la  
porción de aguas arriba. El coeficiente de transferencia de  
calor debida a la conducción térmica es proporcional a la  
diferencia de temperatura entre las porciones de aguas arri-  
ba y de aguas abajo, mientras que el coeficiente de trans-  
10 ferencia de calor debida a la radiación es proporcional a  
la diferencia entre la temperatura de aguas abajo elevadas  
a la cuarta potencia, y la temperatura de aguas arriba ele-  
vada a la cuarta potencia. Por lo tanto, cuando la tempera-  
tura de aguas abajo es muy alta, la temperatura en la por-  
15 ción inicial está determinada, principalmente, por la trans-  
ferencia de calor radiante y, como resultado de ello, la  
temperatura de la porción inicial del sistema de cataliza-  
dor es más alta de lo que sería predecible por conducción  
térmica solamente.

20 Las temperaturas muy elevadas en el extremo de  
aguas abajo de un catalizador alveolar, pueden ser importan-  
tes y críticas, debido a que las temperaturas correspondien-  
temente, más altas en la porción inicial pueden restringir el  
uso de composiciones de catalizador altamente activas en la  
25 porción inicial del sistema de catalizador. Esto puede cons-  
tituir un grave problema si se utiliza un catalizador acti-  
vo para proporcionar al sistema una temperatura de ignición  
relativamente baja. Por lo tanto, con el fin de mantener  
una baja temperatura de ignición, ha de mantenerse la acti-  
30 vidad del catalizador. Sin embargo, las temperaturas eleva-

das en la porción inicial, mantenida en condiciones de estado estacionario, pueden tender a desactivar la composición de catalizador en la porción inicial del sistema de catalizador, provocando, de este modo, una indeseable elevación de la temperatura de ignición del sistema para la puesta en marcha subsiguiente.

Un mecanismo de desactivación es una pérdida de área superficial de la base, por ejemplo debida a la sinterización de la composición de base. El área superficial de la base puede medirse por el muy conocido método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller. Otro mecanismo de desactivación sería el crecimiento de cristalitas metálicas y la correspondiente pérdida de área superficial del metal activo. El tamaño de los cristalitas puede medirse por quimisorción, por ejemplo, midiendo la cantidad de  $H_2$  o de  $CO$  que se adsorbe en condiciones de ensayo especificadas. Los métodos de ensayo anteriores pueden ser utilizados, también, para proporcionar medidas que pueden correlacionarse con la actividad catalítica del catalizador.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

Por lo tanto, es el objeto de ésta invención proporcionar un sistema de catalizador que es capaz, en su porción de aguas abajo, de funcionar a temperaturas por encima de unos  $815^{\circ}C$ , al tiempo que mantiene, en la porción de aguas arriba del sistema, una temperatura de ignición baja y substancialmente constante, evitando la transferencia de calor por conducción térmica y por calor radiante, desde la porción de aguas abajo del sistema de catalizador hasta la porción de aguas arriba. Otros objetos de la invención incluyen el asegurar una mayor confiabilidad para una repetida igni-

1 ción del sistema de catalizador a temperaturas de entrada  
bajas, y permitir obtener temperaturas de ignición más ba-  
jas, mediante el uso de una composición de catalizador más  
activa, pero menos estable frente a la temperatura, en la  
5 porción inicial del sistema de catalizador.

La invención hace resaltar un sistema de catali-  
zador alveolar, que tiene una configuración de catalizador  
que consiste en una porción de aguas arriba protegida y una  
porción de aguas abajo. Cada porción alveolar, comprende,  
10 como soporte, una estructura de esqueleto, refractaria, só-  
lida, unitaria y porosa, que tiene una pluralidad de cana-  
les de flujo o circulación de gas, no obstruidos, que se  
extiende a través de ella. Las porciones de aguas arriba y  
de aguas abajo están aseguradas una con respecto a la otra,  
15 para reducir substancialmente a un mínimo la conductividad  
térmica entre las porciones, y para reducir substancialmen-  
te la transferencia de calor radiante desde la porción de  
aguas abajo hasta la porción de aguas arriba protegida. De  
este modo, puede mantenerse en la porción de aguas arriba,  
20 una baja temperatura de ignición.

En una realización particular, la porción de  
aguas arriba es catalíticamente más activa que la porción  
de aguas abajo, y no necesita conservar su actividad cata-  
lítica a temperaturas elevadas, como es necesario para la  
porción de aguas abajo. Un ejemplo de un catalizador que  
25 tiende a perder su actividad catalítica a temperaturas ele-  
vadas, es el aluminosilicato cristalino. La reducción de la  
transferencia de calor radiante desde la porción de aguas  
abajo hasta la porción de aguas arriba, puede llevarse a  
30 cabo mediante configuraciones que tienden a eliminar las

1 trayectorias de radiación en línea recta, desde la porción  
de aguas abajo hasta la porción de aguas arriba protegida.  
Las configuraciones incluyen, frecuentemente, un aparato re-  
cubierto de una superficie de alta reflectividad, con el  
5 fin de acrecentar el carácter reductor de la radiación de  
la configuración.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

10 Otros objetos, características y ventajas de la  
invención resultarán evidentes de la descripción siguiente  
de diversas realizaciones particulares de la invención, to-  
madas juntamente con los dibujos de las mismas adjuntos, en  
los cuales:

15 La figura 1 es una representación esquemática de  
un sistema de catalizador no protegido; y

las figuras 2 a 6 son representaciones esquemáti-  
cas de realizaciones particulares de un sistema de cataliza-  
dor protegido de acuerdo con la invención.

#### DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES PARTICULARES.

20 Haciendo referencia a la figura 1, se muestra en  
ella, en representación esquemática, un sistema de catali-  
zador alveolar 10, del tipo descrito en la solicitud de pa-  
tente de EE. UU. anteriormente mencionada n.º 358.411, cuya  
25 memoria se incorpora aquí como referencia en su totalidad.  
El sistema de catalizador puede ser dividido conceptualmen-  
te, en tres zonas, que corresponden a las clases de mecanis-  
mos que regulan la velocidad de reacción (combustión), en  
los diversos puntos a lo largo de la longitud del cataliza-  
30 dor. Por razones de simplicidad, la figura 1 muestra estas

1 zonas en forma claramente definida, aunque, en realidad, los  
límites entre las zonas son difusos y, además, las propor-  
ciones de las zonas están exageradas con fines ilustrativos.

5 Aunque el mecanismo del funcionamiento del catali-  
zador alveolar no forma parte de la presente invención, se  
cree que el sistema de catalizador de la figura 1 funciona  
de la manera siguiente. Cuando el sistema de catalizador 10  
alveolar se encuentra con una mezcla de combustible/aire a  
una temperatura sólo ligeramente por encima de la temperatu-  
10 ra de ignición de la composición de catalizador particular  
que está siendo utilizada, la velocidad de reacción en una  
porción inicial 12 del sistema de catalizador, será lenta  
y estará regulada por la cinética catalítica intrínseca. En  
la porción inicial 12, las diferencias de temperatura y de  
15 concentración de especies entre las paredes del catalizador  
alveolar y el fluido en masa que fluye a través de los cana-  
les del panel, son relativamente pequeños. En particular,  
para una reacción exotérmica, tal como una combustión, la  
temperatura de la pared es igual a, o sólo moderadamente  
20 mayor que, la temperatura del fluido en masa.

A medida que el gas pasa a través de la porción  
inicial del sistema catalítico 10, que funciona en un esta-  
do estacionario, aumenta la temperatura del fluido en masa,  
debido a la absorción del calor de reacción. Como la velo-  
25 cidad de reacción química intrínseca aumenta exponencialmen-  
te con la temperatura, esta velocidad excede pronto de la  
velocidad a la cual pueden ser transportados los reaccionan-  
tes a las paredes del catalizador alveolar y, en estas cir-  
cunstancias, la reacción resulta regulada por la velocidad  
30 a la cual los reaccionantes son transferidos por convección

1 o por difusión hasta la superficie del catalizador. Esto  
tiene lugar en una segunda porción 14 del sistema de cata-  
lizador, en la que la velocidad de transferencia de masa  
hasta la superficie de la pared del catalizador determina  
5 la velocidad de reacción global. (Si la temperatura de en-  
trada de la mezcla de combustible/aire es suficientemente  
elevada, la porción inicial puede no existir en absoluto  
y la "porción segunda" será la primera zona del sistema de  
catalizador). En la porción segunda, la temperatura de la  
10 pared del catalizador alveolar puede exceder en gran manera  
de la temperatura del fluido en masa y, de hecho, puede  
aproximarse a la temperatura de inflamación adiabática de  
la mezcla de entrada de combustible/aire.

A medida que la temperatura del gas en masa aumen-  
15 ta adicionalmente al pasar a través de la segunda porción  
14, se alcanzará eventualmente una temperatura, para la cual  
la velocidad de la reacción de combustión térmica u homogé-  
nea resulta importante. Por ejemplo, para el combustible  
metano, esta temperatura corresponde a unos 1.000° C. Más  
20 allá de esta temperatura aproximada, dentro del catalizador,  
las reacciones heterogéneas y homogéneas transcurren simul-  
táneamente. Esto tiene lugar en una tercera porción 16 del  
sistema catalítico. En la tercera porción, la temperatura  
de la pared del catalizador continúa aproximándose a la  
25 temperatura de inflamación adiabática, mientras que la tem-  
peratura del gas en el interior de los pasadizos del cate-  
lizador alveolar resulta cada vez más alta, hasta que puede  
también aproximarse a la temperatura de inflamación adiabá-  
tica.

30 En un sistema de catalizador típico, que funciona

1 como se ha descrito anteriormente, la temperatura del cata-  
lizador en la porción inicial 12, mientras que inicialmente  
es relativamente baja y aproximadamente igual a la tempera-  
tura de la mezcla de entrada de aire/combustible, aumentará,  
5 a medida que la reacción del sistema de catalizador alcanza  
unas condiciones de estado estacionario, y tenderá a aproxi-  
marse a la temperatura de las porciones de aguas abajo del  
catalizador. Este fenómeno proviene, como se ha indicado an-  
teriormente, de la conducción térmica a lo largo de las pa-  
10 redes del catalizador y del soporte del catalizador y de la  
transferencia de calor radiante procedente de las porciones  
del catalizador de aguas abajo, más calientes, hacia las  
porciones de aguas arriba. Por lo tanto, la zona inicial  
12 tiende a alcanzar una temperatura relativamente alta du-  
15 rante el funcionamiento en estado estacionario del sistema  
de combustión catalítica.

Con referencia a las figuras 2 a 6, se muestran  
en ellas realizaciones particulares de la invención, en  
las que una porción de aguas arriba 20 del sistema de cata-  
20 lizador está protegida de la porción 26 de aguas abajo, más  
caliente, del sistema de catalizador. La porción 20 de aguas  
arriba, protegida, incluirá la totalidad o una parte de la  
porción inicial 12 y puede incluir, también, una parte de  
la segunda porción 14 (Si no hay porción inicial 12, la por-  
25 ción 20 de aguas arriba, protegida, incluirá solamente una  
parte de una segunda porción 14). Se consigue una protección  
contra la conducción térmica, por ejemplo, por separación  
física de la porción 20 de aguas arriba, protegida, de un  
sistema de catalizador, respecto de la porción de aguas  
30 abajo del sistema de catalizador. La protección contra la

1 transferencia de calor radiante procedente de la porción de  
aguas abajo del sistema de catalizador, hacia la porción de  
aguas arriba protegida, puede conseguirse de muchas maneras,  
por ejemplo, con pantallas reflectoras para evitar la radia-  
5 ción en línea recta desde la porción de aguas abajo hasta  
la porción de aguas arriba. De esta manera, no solamente se  
protege la porción de aguas arriba del catalizador contra  
temperaturas excesivas, sino que se consiguen ventajas insól-  
litas, por ejemplo, la posibilidad de construir las dos  
10 porciones del sistema de catalizador con diferentes composi-  
ciones de catalizador y/o con diferentes substratos de cata-  
lizador, con el fin de obtener y mantener una baja tempera-  
tura de ignición y de hacer máxima la eficacia y el funcio-  
namiento del sistema de catalizador, con un coste mínimo.

15 Con referencia ahora a la figura 2, se muestra en  
ella, esquemáticamente, un sistema de catalizador que tiene  
una configuración que incorpora alternativamente secciones  
de catalizador de forma discoidal 22 y de forma toroidal 24.  
Las secciones 22 de forma discoidal consisten en una porción  
20 22a cilíndrica aislada, rodeada por una corona anular de  
material alveolar 22b. Las secciones de forma toroidal 24,  
consisten en una porción central alveolar 24a, rodeada por  
una porción anular aislada 24b. Las secciones 22 y 24 se  
muestran con sus ejes longitudinales paralelos y alineados  
25 y, preferiblemente, los tienen así. Preferiblemente, las  
porciones aisladas de las secciones están recubiertas con  
un material reflectante por la cara que mira hacia la por-  
ción de aguas abajo. Las secciones alternativas discoidales  
y toroidales fuerzan a la mezcla de aire/combustible a se-  
30 guir una trayectoria de flujo alternativa, radialmente hacia

dentro y radialmente hacia fuera, entre las secciones de catalizador. El flujo radial forzado, inducido por los elementos de catalizador de forma discoidal y toroidal alternativos, ayuda a transferir calor a una pared exterior 30 de la configuración del catalizador. Ventajosamente, como se muestra en la figura 2, la pared exterior 30 del sistema de catalizador en la porción de aguas arriba (que forma la intercara cilíndrica periférica entre la porción de aguas arriba y sus inmediaciones) se enfría para reducir más la temperatura en la porción de aguas arriba protegida. Si se disponen medios para dirigir un gas circulante para enfriar la porción de aguas arriba, el gas puede ser combinado ventajosamente, después, con los gases de salida del catalizador. La separación física entre las secciones del catalizador y la eliminación de una línea recta directa entre la porción de aguas abajo 26 y la porción de aguas arriba 20, reduce la conductividad térmica y la transferencia de calor radiante desde la porción de aguas abajo hasta la porción de aguas arriba protegida, y proporciona una porción de aguas arriba más fría de lo que podría conseguirse de otro modo.

Como se muestra en las figuras 3A, 3B, 3C y 3D, se pueden utilizar diversas clases de pasadizos estrechados entre la porción 20 de aguas arriba protegidas y la porción 26 de aguas abajo del sistema de catalizador, para reducir la transferencia de calor radiante, así como la conducción térmica, desde la porción de aguas abajo hasta la porción de aguas arriba. La porción 20 de aguas arriba se muestra en las figuras 3A, 3B, 3C y 3D, teniendo su eje longitudinal paralelo a y, preferiblemente alineado con, el eje longitudinal de la porción 26 de aguas abajo. Haciendo referencia

1 a la figura 3A, una pared periférica exterior 36a del siste-  
ma de catalizador está estrechada en 38a, y se han dispues-  
to deflectores 39, cada uno de los cuales ha sido recubier-  
to preferiblemente por su cara de aguas abajo con un mate-  
5 rial reflectante, para reducir más la transferencia de ca-  
lor radiante. En la figura 3B, una pared periférica exterior  
36b está estrechada en 38b y se han colocado deflectores  
estranguladores 40, de forma similar a superficies aerodiná-  
micas, en la trayectoria de los gases entre la porción de  
10 aguas arriba protegida y la porción de aguas abajo. Los  
deflectores 40 reducen eficazmente la transferencia de ca-  
lor radiante desde la porción de aguas abajo 26 hasta la  
porción de aguas arriba 20.

Haciendo referencia a la figura 3C, las porciones  
15 de aguas arriba y de aguas abajo del sistema de catalizador  
están separadas, con sus ejes longitudinales paralelos y  
alineados. Una pared periférica exterior 36c del sistema  
de catalizador, rodea las porciones 20, 26 y tiene una for-  
ma de sección transversal constante. Una delgada chapa 41  
20 está situada en posición normal a los ejes longitudinales  
de las porciones de aguas arriba y de aguas abajo del siste-  
ma de catalizador, con el fin de reducir la transferencia  
de calor radiante desde la porción de aguas abajo del sis-  
tema de catalizador hasta la porción de aguas arriba prote-  
25 gida. Preferiblemente, la chapa 41 tiene menos de un 50 %  
de superficie abierta y su cara de aguas abajo está recubier-  
ta con un material reflectante. Como resultado de ello, la  
transferencia de calor procedente de la porción de aguas  
abajo es reducida eficazmente, permitiendo que la porción  
30 de aguas arriba del sistema de catalizador funcione a una

1 temperatura relativamente más baja.

En la figura 3D se muestra una modificación ventajosa del sistema de catalizador descrito en relación con la figura 3C. En el sistema de catalizador de la figura 3D, dos  
5 delgadas chapas 42 y 43 están colocadas en posición normal a los ejes longitudinales de las porciones de aguas arriba y de aguas abajo 20 y 26 del sistema de catalizador. Se pueden utilizar más de dos chapas. Cada chapa tiene una superficie abierta importante (preferiblemente menor de un  
10 50 %) y está recubierta, preferiblemente, por su cara de aguas abajo, con un material reflectante. Las chapas no están alineadas y, preferiblemente, están dispuestas de tal manera que no haya una línea recta directa desde la porción de aguas abajo hasta la porción de aguas arriba. De este  
15 modo se reduce adicionalmente la transferencia de calor radiante, para permitir que la porción de aguas arriba del sistema de catalizador funcione a una temperatura relativamente más baja.

Haciendo referencia a la figura 4, se utiliza una  
20 sección 44 alveolar, que tiene sus canales orientados en cierto ángulo con respecto a los ejes longitudinales de las porciones de aguas arriba y de aguas abajo del sistema de catalizador, en lugar de la chapa 41 entre las porciones 20 y 26 de la figura 3C. Los canales de la sección alveolar  
25 44 están recubiertos preferiblemente con un material, para que efectúe bien sea la absorción o la reflexión difusa o blanca, dependiendo de las condiciones de funcionamiento específicas. Así, por ejemplo, se prefiere la absorción cuando la conductividad térmica de la sección 44 alveolar  
30 inclinada es relativamente baja y el flujo o circulación a

1 través de los canales alveolares incluidos es suficientemente  
alto para que el coeficiente de transferencia de calor en-  
tre el gas y las paredes de los canales sea relativamente  
alto. A la inversa, se prefiere la reflexión blanca cuando  
5 la conductividad térmica de la sección inclinada es relati-  
vamente alta y el coeficiente de transferencia de calor en-  
tre el gas y las paredes, es relativamente bajo. En cualquier  
caso, la transferencia de calor radiante y, de aquí, la  
temperatura de la porción de aguas arriba del sistema de  
10 catalizador, queda reducida. La abertura de los canales y  
el ángulo de los canales de la sección alveolar 44, con  
relación a la cara del catalizador, son preferiblemente,  
tanto la una como el otro, lo suficientemente pequeños para  
que no haya una línea recta directa entre las porciones de  
15 aguas arriba y de aguas abajo.

En cada uno de los sistemas de catalizador muestra-  
dos esquemáticamente en las figuras 2 a 4, los ejes longi-  
tudinales de las porciones de aguas arriba y de aguas abajo  
del catalizador, han sido dispuestas en forma paralela y  
alineada. No siempre necesita ser este el caso. Con refe-  
20 rencia a las figuras 5 y 6, la figura 5 muestra un sistema  
de catalizador en el cual el eje longitudinal de la porción  
de aguas arriba protegida está orientado con una separación  
de 180° respecto del eje longitudinal (o en dirección opues-  
ta a éste) de la porción de aguas abajo. Además de la reduc-  
25 ción de transferencia de calor entre las porciones 20 y 26,  
que resulta de la separación física de las porciones 20 y  
26, se reducen adicionalmente la conducción térmica y la  
transferencia de calor radiante, utilizando una pared 50 de  
30 cierre, que tiene unas bajas propiedades de reflectividad

1 y de conductividad. Haciendo referencia a la figura 6, los  
ejes longitudinales de las porciones de aguas arriba y de  
aguas abajo 20 y 26, son perpendiculares entre sí. Esta con-  
figuración física reduce la transferencia de calor mediante  
5 y la conductividad térmica entre las dos porciones 20 y 26  
del sistema de catalizador. Adicionalmente, la temperatura  
de la porción de aguas arriba protegida 20 se reduce pre-  
feriblemente más, utilizando una pared de cierre 52, que  
tiene unas bajas propiedades de reflectividad y unas bajas  
10 propiedades de conductividad térmica. De esta manera, se  
puede mantener una baja temperatura de ignición en la por-  
ción de aguas arriba protegida.

La separación del sistema de catalizador en las  
porciones de aguas arriba y de aguas abajo ofrece varias  
15 claras ventajas. Por ejemplo, permite el uso de diferentes  
composiciones de catalizador en cada una de las porciones  
del catalizador; esto es particularmente ventajoso en la  
porción de aguas arriba protegida, en la que es deseable  
un bajo punto de ignición. Asimismo, se puede utilizar una  
20 composición de catalizador menos cara en la porción de  
aguas abajo a más alta temperatura. Por ejemplo, se puede  
utilizar una composición de catalizador altamente activa,  
pero térmicamente menos estable, en la porción de aguas arri-  
ba protegida, mientras que se utiliza, aguas abajo, una com-  
25 posición de catalizador menos activa. Así, de acuerdo con  
la invención, se pueden utilizar mordenita y otros tamices  
moleculares, que pierden su área superficial a 850-1000°C,  
pero que son soportes altamente convenientes para cataliza-  
dores muy activos a temperaturas inferiores a sus tempera-  
30 turas de descomposición térmica, en la porción de aguas arri-

1 ba protegida de un típico sistema de catalizador, en el  
cual la porción de aguas abajo puede hacerse funcionar,  
por ejemplo, a 1.500°C. La porción de aguas abajo, por otra  
parte, puede requerir una pasta con una mayor resistencia  
5 a la sinterización térmica, tal como una mezcla de óxido  
de cromo, alúmina y óxido de cerio, como base para deposi-  
tar sobre ella un catalizador de oxidación de metal activo.  
Alternativamente, la porción de aguas abajo puede no requere-  
rir ninguna pasta en absoluto, si, por ejemplo, puede depo-  
10 sitarse un metal activo directamente sobre un material al-  
veolar térmicamente estable, por descomposición de un com-  
puesto organometálico.

#### EJEMPLO 1

15 Mediante las siguientes operaciones puede cons-  
truirse un sistema de catalizador que tiene una configura-  
ción similar a la mostrada esquemáticamente en la figura 4.

#### Operación 1.

20 La porción 20 de aguas arriba protegida, puede  
prepararse de la manera siguiente. Un cilindro alveolar de  
circón-mullita, de 25 mm de diámetro por 75 mm de longitud  
y con 4 ondulaciones por cm, se impregna con una base cata-  
lítica consistente en una suspensión acuosa de 12% de par-  
tículas de  $CeO_2$  y 88% de partículas de  $Al_2O_3$ , de un margen  
25 de tamaños de 4 micras. El cilindro alveolar recubierto se  
seca a 110°C y, seguidamente, se calcina a 600°C. El área  
superficial de la base es mayor de 100 m<sup>2</sup>/g. El contenido  
de la base era de 22,5% en peso.

30 Seguidamente, el cilindro alveolar recubierto con

1 la base se sumerge en una solución al 25% de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , du-  
rante 15 minutos. Seguidamente, se elimina la solución me-  
diante un ligero soplado con aire. A continuación, el cilin-  
dro alveolar se sumerge en una solución ligeramente básica  
5 durante una hora, se lava con agua y se seca a  $110^\circ\text{C}$ . A  
continuación, se calcina el cilindro a  $500^\circ\text{C}$ .

Se efectúa una segunda impregnación del cilindro  
con otra solución al 25% de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  durante 15 minutos.  
Seguidamente, se seca el cilindro alveolar de la solución,  
10 se limpia por soplado y se sumerge en un medio ligeramente  
básico durante una hora. El cilindro se coloca en un baño  
de agua durante 15 minutos y, seguidamente, se lava hasta li-  
berarlo de cloruro y se seca  $110^\circ\text{C}$ , durante 2 horas. Des-  
pués de enfriar se encuentra que el cilindro contiene 2,6%  
15 en peso de paladio total.

#### Operación 2.

La sección alveolar 44 puede construirse a partir  
de un bloque alveolar de zircón-mullita, de 3 mm de grueso,  
20 con dos ondulaciones por cm, con canales inclinados en un  
ángulo de  $30^\circ$  con relación a la cara del bloque alveolar.  
La sección alveolar de canales inclinados u oblicuos se  
impregna, por inmersión, en una mezcla 50/50 en volumen/volu-  
men de oro líquido "tipo N" Hanovia (11% Au en peso) más  
25 cloroformo. El "oro líquido" se elimina quemándolo a  $600-$   
 $760^\circ\text{C}$ .

La sección alveolar se vuelve a sumergir en la  
mezcla 50/50 y se vuelve a calcinar varias veces más, hasta  
que se observe o bien un brillo reflectante brillante o un  
30 tono dorado amarillo oscuro, sobre las paredes de los cana-

1 les de los alvéolos.

### Operación 3.

5 La porción de aguas abajo 26 del sistema de catalizador puede construirse a partir de un material alveolar de zircón-mullita, con dos ondulaciones por centímetro, preparado de la manera siguiente. Una base refractaria, consistente en  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  (14%/70%/16%) se calcina a  $1000^\circ\text{C}$ , durante 4 horas. Seguidamente, se tritura hasta un polvo de 10 un tamaño de partícula de malla 40, que tiene un área superficial de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Seguidamente, se muele el polvo en molino de bolas, con nitrato de paladio en agua, para formar una suspensión acuosa molida, que tiene un tamaño de partícula medio de 2 a 3 micras. El material alveolar de zircón-15 mullita, de dos ondulaciones por cm, se sumerge en esta suspensión acuosa, se elimina por soplado con aire, se seca a  $110^\circ\text{C}$  y, seguidamente, se calcina a  $500^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El contenido de base de esta preparación de catalizador alveolar es de 22,7% en peso, y el contenido de paladio del 20 material alveolar es de 0,38% en peso.

### Operación 4.

Se construye un sistema de catalizador, correspondiente al mostrado esquemáticamente en la figura 4, con 25 los elementos de las operaciones 1 a 3, de la manera siguiente: (a) una rodaja de 25 mm de diámetro por 13 mm de longitud, del elemento de 25 mm de diámetro por 75 mm de longitud de la operación 1, se inserta en un tubo, como porción de aguas arriba protegida 20 del sistema de catalizador; (b) el material reflector, recubierto de oro, y de canales oblicuos, 30

1 preparado en la operación 2, se inserta en el centro del  
tubo; y (c) una rodaja de 25 mm de diámetro por 50 mm, del  
elemento de catalizador de la operación 3, se coloca aguas  
abajo del reflector y constituye la porción de aguas abajo  
5 26.

El sistema de catalizador construido anteriormen-  
te, se sometió a una reacción de combustión catalítica, uti-  
lizando un sistema de metano y aire (42.000 partes por mi-  
llón de  $\text{CH}_4$  en aire), el cual atravesó el catalizador a una  
10 velocidad espacial de 100.000 volúmenes (condiciones norma-  
les de presión y temperatura) de gas/hora/volumen de cata-  
lizador. Los reaccionantes se encendieron y casi inmediata-  
mente la temperatura de los gases de salida subió hasta un  
nivel para el cual tenía lugar la combustión homogénea a  
15 una velocidad importante. Las temperaturas de salida se  
mantuvieron a un nivel mayor de  $1.000^{\circ}\text{C}$ , durante por lo me-  
nos una hora, entre las igniciones.

En la Tabla I se registran las temperaturas de  
ignición en función del número de ignición. La combustión fue  
20 suave y estable.

TABLA I

Número de igniciones	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª
Temperatura de ignición*	$270^{\circ}\text{C}$	$335^{\circ}\text{C}$	$335^{\circ}\text{C}$	$332^{\circ}\text{C}$	$322^{\circ}\text{C}$	$317^{\circ}\text{C}$

25 \* La temperatura de ignición es la temperatura mínima re-  
querida para producir un aumento de temperatura mensurable  
a través del catalizador.

EJEMPLO 2

Se preparó un catalizador de paladio, no protegido, mediante doble impregnación de una solución al 25% de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  sobre una base del tipo utilizado en la porción aguas abajo del sistema de catalizador protegido ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ ) (Ejemplo 1, Operación 3). Se depositó un total de 10,5% en peso de la base sobre un soporte alveolar de zircón-mullita, de cuatro ondulaciones por centímetro. El soporte alveolar es un cilindro de 25 mm de diámetro por 75 mm de longitud. El catalizador final tenía un contenido de paladio medio de 1,76% de Pd en peso (comparado con el 0,824% para el catalizador protegido).

El sistema de catalizador no protegido se sometió a la misma reacción de combustión catalítica que el sistema protegido, utilizando un sistema de metano y aire (42.000 ppm.  $\text{CH}_4$  en aire) y se realizó a la misma velocidad espacial de 400.000 volúmenes (condiciones normales de presión y temperatura) de gas/hora/volumen de catalizador. La tabla 2 muestra la historia de ignición de este catalizador en combustiones sucesivas, cada una de las cuales hicieron que los gases de salida alcanzaran temperaturas superiores a los 1.000°C. La combustión fue errática e inestable, con temperaturas de salidas fluctuantes.

TABLA II

Número de ignición	1ª	2ª	3ª	4ª
Temperatura de ignición*	300°C	370°C	370°C	390°C

\* La temperatura de ignición es la temperatura mínima requerida para producir un aumento de temperatura mensurable a través del catalizador.

1

En comparación, el sistema de combustión catalítico, térmicamente protegido, proporciona la estabilidad de temperatura necesaria para evitar los aumentos de la temperatura de ignición con las sucesivas combustiones, lo que es indicativo de una actividad catalítica decreciente.

5

Otras realizaciones que se les puedan ocurrir a los expertos en la técnica, se hallan dentro de las siguientes reivindicaciones.

10

#### REIVINDICACIONES

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

25

1ª.- Mejoras introducidas en un sistema de catalizador que comprende una configuración de catalizador que consiste en por lo menos una porción de catalizador alveolar de aguas abajo y una porción de catalizador alveolar de aguas arriba, protegida de aquélla, comprendiendo cada porción alveolar, como soporte, una estructura de esqueleto, refractaria, sólida, unitaria y porosa, que tiene una pluralidad de canales de circulación de gas, no obstruidos, que se prolongan a través de ella, medios para asegurar que dichas porciones de aguas arriba y aguas abajo reduzcan sustancial

30

1 mente a un mínimo la conducción térmica entre dichas por-  
ciones, y máis en posición, con relación a dichas porcio-  
nes de aguas arriba y aguas abajo, para reducir sustancial-  
5 mente la transferencia de calor radiante desde dicha por-  
ción de aguas abajo a dicha porción de aguas arriba prote-  
gida.

2ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª,  
según las cuales dicha porción de aguas arriba incluye una  
composición de catalizador, que es más activa catalítica-  
10 mente que la composición de catalizador de la porción de  
aguas abajo.

3ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª,  
según las cuales dicha porción de catalizador de aguas arri-  
ba se formula de manera que retenga una porción de su ac-  
15 tividad catalítica virgen, después de envejecimiento a una  
elevada temperatura de combustión, menor que la de dicha  
porción de catalizador de aguas abajo.

4ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª,  
según las cuales dichos medios de reducir la transferencia  
de calor radiante incluyen un reflector de energía radian-  
20 te, destinado a reflejar la energía radiante desde la por-  
ción de aguas abajo hacia la porción de aguas abajo.

5ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª,  
según las cuales el sistema de catalizador incluye medios  
para enfriar dicha porción de catalizador de aguas arriba.  
25

6ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª,  
según las cuales dichas porciones de aguas arriba y de aguas  
abajo tienen, respectivamente, ejes longitudinales primero  
y segundo, siendo dichos ejes sustancialmente perpendicu-  
30 res entre sí.

1                   7ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 6ª,  
según las cuales dichos medios de reducir la transferencia  
de calor radiante comprenden una pared de baja reflectivi-  
dad y baja conductividad, que cierra un espacio entre di-  
5 chas porciones de aguas arriba y aguas abajo.

                  8ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación  
1ª, según las cuales dichas porciones de aguas arriba y de  
aguas abajo tienen, respectivamente, ejes longitudinales  
primero y segundo, siendo dichos ejes sustancialmente pa-  
10 ralelos entre sí y desplazados uno del otro.

                  9ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 8ª,  
según las cuales dichos medios de reducir la transferencia  
de calor radiante comprenden una pared de baja reflectivi-  
dad y baja conductividad, que cierra un espacio entre di-  
15 chas porciones de aguas arriba y de aguas abajo.

                  10ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª,  
según las cuales dichas porciones de aguas arriba y de  
aguas abajo tienen, respectivamente, ejes longitudinales  
primero y segundo, siendo dichos ejes sustancialmente pa-  
20 ralelos entre sí y alineados uno con relación al otro, y  
dichos medios de reducir la transferencia de calor radian-  
te comprenden una unión o conexión de circulación estrecha-  
da, entre dichas porciones de aguas arriba y de aguas aba-  
jo, teniendo dicha unión de circulación una superficie abier-  
25 ta más pequeña que la superficie de la sección transversal  
de cada una de las porciones.

                  11ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación  
10ª, según las cuales dicha unión estrechada incluye por  
lo menos una chapa perforada y delgada, asegurada entre  
dichas porciones de aguas arriba y de aguas abajo, tenien-

1 do por lo menos una de dichas chapas un recubrimiento re-  
flectante sobre una cara que mira hacia la porción de aguas  
abajo.

5 12ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación  
11ª, según las cuales dicha unión estrechada incluye por  
lo menos dos chapas perforadas, delgadas, no alineadas.

10 13ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación  
10ª, según las cuales dicha unión estrechada incluye por  
lo menos un deflector entre dichas porciones de aguas arri-  
ba y de aguas abajo, estando cada uno de los deflectores  
recubierto con material reflectante sobre una superficie  
que mira hacia la porción de aguas abajo.

15 14ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación  
1ª, según las cuales dichas porciones de aguas arriba y  
de aguas abajo tienen, respectivamente, ejes longitudina-  
les primero y segundo, siendo dichos ejes sustancialmente  
paralelos entre sí, y dichos medios de reducir la transfe-  
rencia de calor radiante comprenden una sección alveolar  
que tiene canales orientados en un ángulo con respecto a  
20 dichos ejes longitudinales, y situada entre dichas porcio-  
nes de aguas arriba y de aguas abajo.

25 15ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación  
14ª, según las cuales el ángulo de los canales es suficien-  
temente grande para evitar la radiación en línea recta di-  
recta desde dicha porción de aguas abajo a dicha porción  
de aguas arriba.

16ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación  
15ª, según las cuales dichos canales están recubiertos  
por un material absorbente.

17ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación

1 15ª, según las cuales dichos canales están recubiertos con un material reflectante difuso.

5 18ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª, según las cuales dicha configuración de catalizador incluye una pluralidad de elementos de catalizador alveolares, alineados axialmente, que tienen alternativamente porciones impenetrables o compactas, que forman secciones alveolares de forma discoidal y toroidal, para proporcionar una circulación radial forzada de gases que se mueven a través del sistema de catalizador.

10 19ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 18ª, según las cuales el sistema de catalizador incluye medios de enfriar en una intercara cilíndrica periférica, la porción de aguas arriba del sistema de catalizador.

15 20ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 18ª, según las cuales las porciones impenetrables o compactas contienen reflectores de radiación sobre las caras que miran hacia la porción de aguas abajo.

20 21ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 19ª, según las cuales dichos medios para enfriar la porción de aguas arriba del sistema de catalizador incluyen medios para dirigir un gas circulante por la intercara cilíndrica periférica, incluyendo, además, medios para mezclar gas procedente de dichos medios de enfriamiento con los gases de salida del sistema de catalizador.

25 22ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3ª, según las cuales dicha porción de aguas arriba incluye un aluminosilicato cristalino.

30 23ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN SISTEMA DE CATALIZADOR.

1 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.

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

Madrid, 30. ACO. 1977

P.A. Alberto de Elzaburu  
Por Poder



26087

TGG

FIG. 1

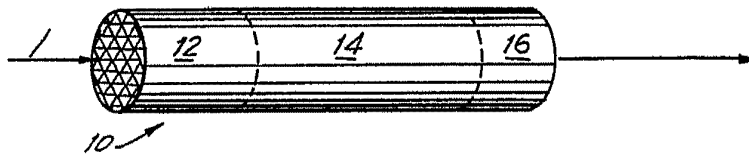


FIG. 2

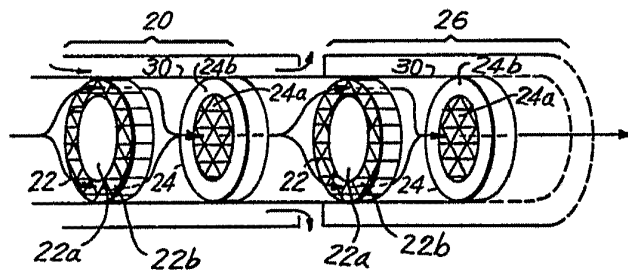


FIG. 3A

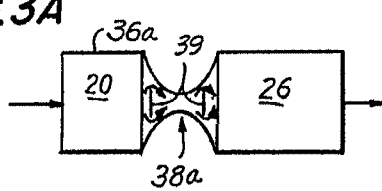


FIG. 3C

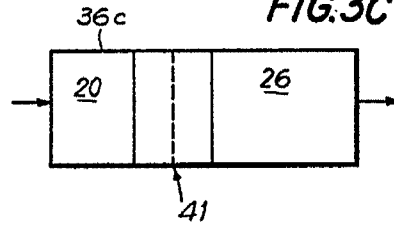


FIG. 3B

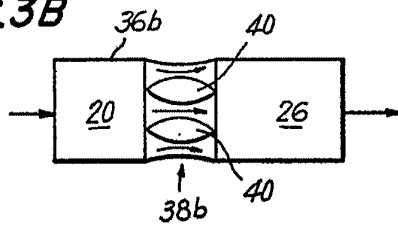
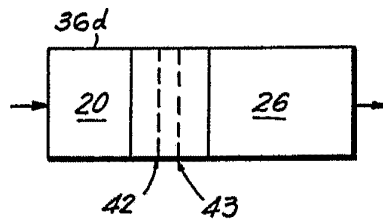


FIG. 3D



Alberto de ~~Mineral~~  
Per ~~Product~~

Alberio de M...  
Por...  
[Signature]

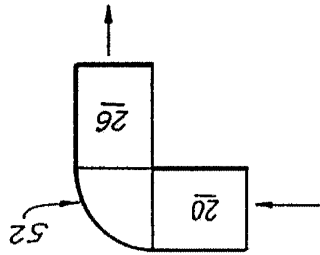


FIG. 6

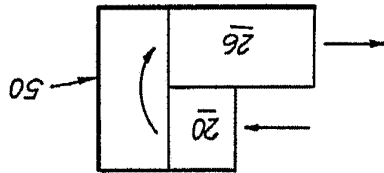


FIG. 5

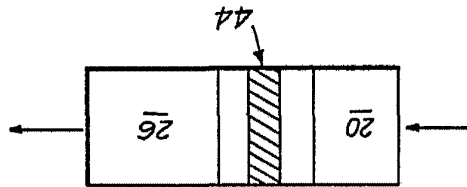


FIG. 4