

"Case P"

106632



28 FEB 1928

MEMORIA DESCRIPTIVA
 para solicitar
 P A T E N T E D E I N V E N C I O N
 en
 E S P A Ñ A
 por VEINTE años
 por " Mejoras en los cuerpos cam-
 biadores de bases ".

A nombre de

THE SELDEN COMPANY

establecida en

339 Second Avenue, Pittsburgh, Pensilvania
 ESTADOS UNIDOS DE AMERICA.

El presente invento se relaciona con
 los cuerpos cambiadores de bases, particularmente con
 los de actividad catalítica;

Ya se ha propuesto producir cuerpos cam-

biadores de bases haciendo la reacción de una solución alcalina de hidróxido de un metal anfotérico con una solución no alcalina de otro hidróxido de metal que pueda precipitar al primero, eligiéndose de tal suerte las proporciones de los dos componentes que la mezcla resultante sea esencialmente neutral en cuanto a la fenolftaleína u otros indicadores por el estilo. El precipitado se separa generalmente del licor madre y se trata de la manera usual o corriente. Los productos que se obtienen por ese método tienen más o menos fuerza cambiadora de base y se pueden utilizar, por lo tanto, para suavizar o purificar el agua.



Se ha observado que cuando se utilizan unos componentes adecuados se pueden producir unos cuerpos cambiadores de bases, de esa clase, que sean unos catalizadores activos para un número de reacciones catalíticas. Se ha descubierto, más particularmente, que se pueden producir excelentes catalizadores haciendo que cuando menos un componente de metalato obre con una diversidad de diferentes sales de metal, en lugar de obrar con la sal de un solo metal, o viceversa. Esos cuerpos de cambio de base en los que una diversidad de sales de metales reaccionen con un solo componente de metalato, nunca se han obtenido hasta ahora, que se sepa, y constituyen una nueva clase de compuestos químicos.

Todos los cuerpos cambiadores de base, con arreglo a este invento, esto es, los cuerpos catalíticamente activos que se preparan por la reacción de un simple metalato con una sola sal de metal, o los cuerpos que se obtienen por la reacción de un metalato cuando menos con una diversidad de sales de metal,

o viceversa, poseen una estructura notablemente porosa y a modo de panal de miel, resultando a veces de estructura opalescente. Cuando unos componentes catalíticamente activos adecuados se encuentran en los productos, forman unos catalizadores de gran tenacidad, debido probablemente a la energía extraordinariamente grande en la superficie de la estructura microscópicamente porosa, y también, con probabilidades, a la presencia de valencias sin saturar, en muchos casos, y asimetría de la moléculas.

Es posible, por lo tanto, que la actividad catalítica de los productos se deba, en parte o en su totalidad, también a otras causas o razones, por lo que el presente invento no se limita en modo alguno a ninguna teoría de acción de los productos. Los complejos moleculares que se encuentran son aparentemente de gran tamaño y complejidad y su constitución química exacta no se ha determinado. En efecto, no se ha podido saber definitivamente si se forman simples compuestos químicos en algunos casos o en todos ellos, y es posible que existan mezclas moleculares. Los productos poseen una homogeneidad físicamente microscópica y se comportan muchas veces como si fuesen simples compuestos, por lo que la peticionaria opina que probablemente en muchos casos los productos son, en efecto, unos simples compuestos de grandísimo peso molecular, pero el invento no se limita a ningunas teorías acerca de la constitución química de los productos.

Debe tenerse claramente en cuenta que los productos que nos ocupan son químicamente distintos de los cuerpos cambiadores de base que contienen



silicio, como por ejemplo, las zeolitas y otros cuerpos por el estilo. Los compuestos de que nos venimos ocupando no contienen silicio en su estructura y aun cuando participan de muchas de las propiedades físicas de las zeolitas, como por ejemplo, la estructura muy porosa y a modo de panal de abejas, y la fuerza o potencia para cambiar sus cationes alcalinos por otros cationes, mediante cambio de base, son químicamente unos productos distintos. Por sorprendente que pueda parecer, la presencia de silicio, que hasta ahora se ha considerado como esencial para la formación de los esqueletos a modo de panales de los productos zeolíticos, es solo uno de los muchos elementos capaces de producir esas estructuras, y los cuerpos cambiadores de base objeto del presente invento poseen toda la fuerza mecánica y la resistencia de las zeolitas silicosas, propiedades que son, desde luego, de la mayor importancia en las reacciones catalíticas.



Un número de elementos son capaces de formar metalatos alcalinos, cuando menos en sus más altos estados de oxidación, y se pueden utilizar simplemente o en mezclas, como los componentes de metalato para producir los cuerpos cambiadores de base del presente invento, debiéndose tener en cuenta, como es natural, que la elección dependerá de las sales de los metales que se hayan de utilizar y de los efectos catalíticos que se deseen obtener. Entre los elementos que forman metalatos citaremos los siguientes: el aluminio, el cromo, el cinc, el vanadio, el berilio, el estaño, el paladio, el rutenio, el rodio, el osmio, el platino, el titanio, el circonio, el plomo, el uranio y el tántalo. Los elementos que

forman los metalatos se pueden hallar en la forma de sus óxidos o hidróxidos, unidos con álcali para constituir unos simples metalatos, o pueden hallarse, parcialmente o en su totalidad, en forma de compuestos complejos, como por ejemplo, complejos de amoniaco, complejos de cianógeno, y sus análogos.

Los componentes de sales de metales comprenden las sales solubles en el agua, neutrales o ácidas, de los siguientes elementos, cobre, plata, bismuto, oro, berilio, cinc, cadmio, boro, aluminio, tierras raras, titanio, circonio, estaño, plomo, torio, cromo, uranio, vanadio, manganeso, hierro, níquel, cobalto, platino y paladio, que se pueden utilizar solos o en cualquier mezcla pretendida. Es una ventaja para los fines del invento el hecho de que no es preciso utilizar unas determinadas proporciones de los compuestos individuales, porque se forman mezclas de diferentes compuestos, o más probablemente debido a que el gran tamaño y la complejidad de la molécula oculta cualesquiera exigencias para las determinadas proporciones.

Todos los productos del presente invento poseen unas fuerzas cambiadores de base, en mayor o menor proporción, cuando se preparan primeramente en soluciones esencialmente neutrales a la fenoltaleína. Para fines catalíticos, sin embargo, la fuerza cambiadora de base de los productos no se requiere en reacciones catalíticas mismas y es posible, por lo tanto, apartarse considerablemente de las mejores condiciones de los productos por lo que concierne a la fuerza cambiadora de base. Dicho de otro modo, los límites de alcalinidad, neutralidad o aci-



8
2

dez son más amplios que en el caso de productos que hayan de utilizarse para endulzar o suavizar el agua y que, por lo tanto, dependen principalmente de su fuerza cambiadora de base. Aun cuando generalmente se obtienen las mayores fuerzas cambiadoras de base cuando los compuestos se producen en una mezcla que sea esencialmente neutral a los productos de fenolftaleína que tengan una estructura física análoga o similar y conveniente para muchas reacciones catalíticas, se pueden preparar con proporciones algo diferentes de los componentes, de suerte que al final de la reacción pueda poseer la mezcla cualquier alcalinidad o acidez entre el rojo de fenolftaleína y el azul de tornasol como puntos finales de indicación,



Hasta ahora, aun unos cuerpos cambiadores de base que contengan simplemente metalato y una sola sal de metal, se han preparado solamente en soluciones esencialmente neutras a la fenolftaleína, o cuando más ligeramente alcalinas. Se ha observado que cuando la solución es ácida a la fenolftaleína, se obtienen unos productos que aun poseen mucha de la estructura física de los cuerpos de cambio de base y que para algunos fines son valiosos catalizadores. Esos productos que se preparan en una solución ácida a la fenolftaleína no son conocidos y constituyen unos nuevos productos. No sabe la peticionaria cual es la constitución química de esos productos de reacción ácida, pero cree que probablemente consisten en mezclas de diferentes compuestos químicos.

Las posibilidades de producir catalizadores con arreglo al presente invento no se limitan a los productos de reacción de los metalatos y los com-

ponentes de sales de metal que se pueden utilizar y que existen en las moléculas en una forma no cambiabile. Por el contrario, otra serie de productos se puede preparar cambiando en parte o en su totalidad los cationes alcalinos por otros átomos o radicales, merced a un cambio de base. El número de cationes que se pueden introducir es muy grande, yendo alguno de ellos incluidos en los siguientes elementos radicales, a saber: amonio, cobre, plata, oro, aluminio, talio, titanio, circonio, estaño, antimonio, torio, banadio, bismuto, cromo molibdeno, uranio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, paladio y platino.

Esos cationes se pueden introducir simplemente o en mezcla, simultánea o sucesivamente. Las amplias posibilidades de combinación que se pueden efectuar por la introducción de diversos cationes mediante cambio de base, dan al químico catalítico un campo de elección casi infinito para la preparación de catalizadores que tengan justamente el requerido grado de actividad con arreglo al determinado fin que se persiga, y constituye una ventaja del presente invento el hecho de que se pueden producir unos catalizadores con actividad de ajuste excesivamente exacto, que sirven esencialmente para todas las reacciones catalíticas importantes que en la actualidad se emplean. Los cationes que se introducen mediante cambio de base, pueden ser de por sí catalíticamente activos, o pueden ser unos componentes catalíticos activados existentes en los productos en forma no cambiabile. En todos los casos, la actividad catalítica de los productos que se obtienen se mejora por la estructura física favorable de los productos.



Otra serie de productos se puede obtener tratando los cuerpos de cambio de base objeto del presente invento, con o sin la presencia de cationes introducidos por cambio de base, productos que contienen aniones capaces de reaccionar con el cuerpo de cambio de base a fin de formar unos productos a modo de sales. Esos productos pueden ser parcial o totalmente insolubles en agua, pero para la mayor parte de los fines son preferibles unos productos relativamente insolubles, lo que limita algo el número de radicales ácidos que se pueden tratar con un determinado cuerpo de cambio de base, puesto que todos los ácidos no forman compuestos insolubles con todos los cuerpos de cambio de base.



En sus aspectos más amplos, sin embargo, el invento no se limita a ninguna determinada solubilidad del producto. Ácidos de los siguientes elementos, ya unos ácidos simples, ya unos poliácidos o aniones complejos, se pueden emplear para obtener unos cuerpos a modo de sales con los cuerpos de cambio de base del presente invento, como el vanadio, el tungsteno, el uranio, el cromo, el molibdeno, el manganeso, el tántalo, el niobio, el antimonio, el selenio, el telurio, el arsénico, el fósforo, el titanio, el bismuto, el aluminio, el plomo, el estaño, el cinc, el azufre, el cloro, el platino, el boro, el circonio, y el torio. Unos iones complejos, como por ejemplo, ferro y ferricianógeno, sulfocianógeno, cianógeno de metal, complejos de amoníaco, y sus análogos, se pueden también utilizar siempre que formen cuerpos a modo de sales con los cuerpos cambiadores de base del presente invento. Un solo radical ácido se puede introducir, o una mezcla

se puede utilizar mediante un tratamiento simultáneo o sucesivo. La cantidad del radical ácido que se emplee puede también variar, de suerte que los productos pueden poseer el carácter de sales ácidas, neutrales o básicas.

El gran número de productos que se puede obtener con arreglo al presente invento le permite al químico catalítico elegir un catalizador que tengan las debidas características para cualquier determinada reacción catalítica, y los productos pueden utilizarse prácticamente en todas las reacciones catalíticas, como por ejemplo, síntesis del metanol o combustible para motores, purificación de gases, absorción de gases, separación asimismo de gases, eliminación de veneno de contacto, como por ejemplo, compuestos de metales volátiles, azufre, arsénico y sus análogos, para la absorción o adsorción en fase líquida, gaseosa o suspendida, y para oxidaciones catalíticas, reducciones, deshidrataciones, hidrogenaciones, deshidrogenaciones, condensaciones, polimerizaciones, despolimerizaciones, halogenaciones y sus análogos.

Unos ejemplos de reacción correspondientes a esas clases son materias que contengan antraceno en antraquinona, toluol o derivados de toluol en los correspondientes benzaldehidos o ácidos benzóicos, benzol en ácido maleico, acenafteno en acenaftaquinona, bisacenaftilidenediona, ácido naftaldehídico, anhídrido naftálico, y ácido hemimelítico, fluoreno en fluorenona, eugenol o isoeugenol en vainillina y ácido vainílico, alcohol de metilo y metano en formaldehido, alcohol etílico en ácido acético, clorhidrina de etileno en ácido cloracético y sus análogos. Las oxida-



ciones orgánicas en las que las impurezas se queman selectivamente o se transforman en sustancias fácilmente eliminables requieren también un control exacto. Unos ejemplos de esas reacciones son la purificación de antraceno crudo, o fenantreno por la combustión catalítica selectiva del carbazol, y la purificación de naftalina cruda o bruta, hidrocarburos aromáticos mononucleares crudos, y compuestos alifáticos brutos o crudos, como los aceites demucho azufre y los combustibles para motores. El amoníaco del alquitrán de hulla se puede purificar mediante la oxidación selectiva de impurezas orgánicas, y requiere un buen control en cuanto a la temperatura.

Las reacciones de reducción constituyen una clase importante para las cuales se pueden utilizar los catalizadores objeto del invento. Por ejemplo, los compuestos de nitro se pueden catalíticamente reducir a las correspondientes aminas y otros productos de reducción intermedios. El nitrobenzeno, el nitrotoluol, el nitrofenol, el nitronaftaleno, y sus análogos, son unos compuestos que efectivamente se pueden reducir mediante los catalizadores del invento que nos ocupa. Las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo también fácilmente por medio de los catalizadores del presente invento, como por ejemplo, la hidrogenación del benzol en ciclohexano, el fenol en ciclohexanol, el naftaleno en tetralina y decalina, el crotonaldehido en alcohol butílico normal, el acetaldehido en alcohol etílico, y otras por el estilo,

Varias reacciones sintéticas, como por ejemplo, la reducción de óxidos de carbono en metanol los alcoholes altos y las quetonas, o las mezclas sintéticas de combustibles para motores, son perfectamente



te apreciadas para los catalizadores del presente invento. Los procedimientos se pueden llevar a cabo con presión o sin ella. Otras reacciones sintéticas, como la síntesis del amoníaco, el ácido hidrocianico, y sus análogos, se pueden asimismo llevar a cabo. También se pueden llevar a cabo oxidaciones inorgánicas, como la oxidación del amoníaco en óxidos de nitrógeno.

Para algunos fines puede ser conveniente utilizar solo los cuerpos de cambio de base del invento de que nos venimos ocupando. Su actividad catalítica, sin embargo, es tan grande, que en la mayor parte de los casos es posible y generalmente conveniente diluir los productos con unos vehículos más o menos inertes, o con unos vehículos de actividad catalítica, o de fuerza activadora catalítica. Los vehículos son de dos tipos, unos muy menudos o divididos que se pueden mezclar con los cuerpos de cambio de base, muy divididos o menudos, del presente invento, pero que conviene incorporar a ellos durante la formación, de suerte que constituyan con los cuerpos de cambio de base una estructura microscópicamente homogénea. La incorporación se puede hacer en las soluciones del componente, o en la mezcla que haya reaccionado, durante la formación, o los cuerpos de cambio de base se pueden formar en los poros de los diluentes porosos muy divididos o menudos.

En todos los casos, cuando los diluentes de los cuerpos de cambio de base se encuentran en la fase dispersa, o cuando se hallan en una combinación, los productos resultantes son unos conjuntos homogéneos y constituyen la forma preferida de las masas



2

de contacto diluidas del presente invento. Es también posible revestir los cuerpos de cambio de base, con o sin dilución de diluentes muy divididos en fragmentos de vehículos, o bien el cuerpo de cambio de base se puede impregnar en los poros de unos fragmentos de vehículos relativamente macizos. Para algunos fines los catalizadores producidos de ese modo poseen notorias ventajas y van comprendidos en el invento de que nos venimos ocupando. Se puede emplear cualquier método conveniente de introducir los diluentes en los componentes que forman el cuerpo de cambio de base, o en el mismo cuerpo de cambio de base, después de la formación, cuando aun se encuentra en estado gelatinoso, o mediante impregnación del cambio de base o de sus componentes en unos diluentes porosos.



2

El invento no se limita a ningún método determinado o particular de introducir los diluentes, aunque unos métodos muy ventajosos se describirán en detalle en los ejemplos que citaremos y van incluidos en los aspectos más específicos del invento. Los diluentes pueden ser catalíticamente activos, y también inertes, o pueden tener unos efectos activadores o estabilizadores, o bien pueden contribuir a la estabilización de los catalizadores.

Aun cuando en muchos casos tanto los componentes de metalato como los de sal de metal pueden ser catalíticamente activos, el invento no se limita en modo alguno a esos productos, y algunos catalizadores muy importantes se pueden preparar en los que uno o más de los componentes sean catalíticamente activos, y otros componentes, aunque de por sí posean poca o ninguna actividad catalítica, pueden servir de activadores para los componentes catalíticamente activos. Unos catalizadores de ese tipo, muy

finamente sintonizados o proporcionados, se pueden producir. Del mismo modo, como es natural, los componentes introducidos por cambio de base o en la forma de aniones cuando se preparan unos cuerpos a modo de sales, pueden ser catalíticamente activos, o pueden ser activadores.

Los productos de cambio de base catalíticamente activos que antes se han citado, contienen todos el componente catalítico en combinación química con el cuerpo mismo de cambio de base. Esa clase de compuestos es posible que constituya el grupo más importante del invento. En algunos casos, sin embargo, se pueden preparar unos catalizadores en los que existan unos diluentes catalíticamente activos, y el cuerpo de cambio de base obra como medio cementador o estructura mecánica para los diluentes catalíticos, pudiendo con frecuencia contener componentes que, aunque de por sí posean una actividad catalítica relativamente pequeña, sirvan para contribuir a la actividad de los diluentes catalíticos. La estructura microporosa de los cuerpos de cambio de base con sus pretendidas características físicas, es de gran importancia en esos productos y en muchos casos mejora la eficacia de los diluentes catalíticos existentes.

Con preferencia, los cuerpos de cambio de base del invento que nos ocupa se producen por las reacciones de soluciones de los componentes, y aun cuando se pueden emplear soluciones concentradas que son de importancia para la preparación de determinados catalizadores e insecticidas o preparaciones fungicidas para muchos productos, se ha observado que es ventajoso utilizar unas soluciones relativa-



mente diluidas, debiéndose sin embargo tener en cuenta que unas concentraciones precisas no son generalmente esenciales y que las soluciones pueden variar dentro de amplios límites sin afectar a la calidad de los productos, constituyendo una de las ventajas del invento la de que los productos se pueden preparar con suma inspección.

Los productos, cuando se preparan primeramente, generalmente se precipitan en forma de gelatinas. A veces es la precipitación suficientemente rápida sin ayuda externa, pero con frecuencia, particularmente en las soluciones relativamente alcalinas, la precipitación de las gelatinas se demora mucho y en algunos casos resulta incompleta. Se ha observado que conviene en la mayor parte de los casos recurrir a la agitación, y utilizar en muchos de ellos una temperatura moderadamente elevada, o recurrir a la adición de unos medios acidificadores, o agentes desaladores, como por ejemplo, sales de amoníaco, sales de álcalis, alcoholes y otros compuestos orgánicos. Se presentan algunos casos en los que es asimismo ventajoso operar con presión en autoclaves.

La porosidad de los productos que se preparan se puede aumentar aun incorporando en la estructura del cuerpo de cambio de base unos productos que se pueden eliminar por lixiviación, volatilización o combustión, y que cuando se eliminan dejan unos espacios porosos adicionales y producen una estructura física aun más ventajosa. Las sustancias que se agregan pueden ser orgánicas o inorgánicas, pudiéndose hacer la adición individualmente, o en combinación química con algunos de los componentes permanentes, como por ejemplo, algunos de los componentes se pueden producir a modo de



unos compuestos complejos que luego se descomponen y dejan unos espacios porosos adicionales. A título de ejemplos de esos compuestos complejos citaremos los de amoniaco, que se pueden descomponer calentando el producto terminado.

En general, la reacción de las soluciones de los componentes da por resultado la producción de sales solubles que no se necesitan, siendo por lo tanto conveniente lavar el cuerpo de cambio de base después de la precipitación, y proceder luego al secado, o hacer primero el secado y después el lavado. Hemos observado que aun cuando es posible en algunos casos hacer el secado con temperaturas altas, para lograr los mejores resultados en muchos casos conviene recurrir a unas temperaturas secadoras de unos 100°C, o menos aún.



28

En los métodos generales descritos se ha hecho la reacción con un componente de metalato preparado por separado y con componentes de sales de metales. Aun cuando para muchos fines son esos los métodos preferidos, es posible preparar cuerpos de cambio de base por un método algo diferente. Por ejemplo, si una solución de un metalato de metales anfotéricos se neutraliza cuidadosamente con ácido hasta que la reacción intensamente alcalina se debilite a la fenolftaleína, o se convierta en ligeramente ácida con poca alcalinidad al tornasol como un límite, se producen unos cuerpos de cambio de base que son en muchos casos importantes particularmente para fines catalíticos. En lugar de los metalatos, los metales anfotéricos se pueden también encontrar en la forma de compuestos de metalatos complejos.

Del mismo modo unas soluciones ácidas o neutrales de hidróxidos o sales de metales anfotéricos se pueden tratar con álcali hasta que la mezcla resulte neutral o alcalina a la fenolftaleína, o aún ácida, en cuyo caso unos cuerpos de cambio de base se producen de una manera igual a la descrita en el párrafo anterior. Los cuerpos de cambio de base producidos neutralizando soluciones de metalato, o soluciones de sales de metales, no acusan en general tan gran fuerza de cambio de base como los que se preparan haciendo que un metalato y unas soluciones de sales de metales reaccionen entre sí. Sin embargo, la estructura física parece ser la misma y, como en muchos casos, particularmente para los fines catalíticos, no es esencial una gran fuerza o potencia de cambio de base. Otros muchos catalizadores muy valiosos se pueden producir de ese modo.



Otro método húmedo para la preparación consiste en hacer que unas sales de metales alcalinos, de los ácidos que contengan oxígeno, de elementos de metal del quinto y sexto grupo del sistema periódico, como por ejemplo, vanadio, molibdeno, tántalo, tungsteno y sus análogos, reaccionen con sales de metales neutrales o ácidas, particularmente metales muy anfotéricos. Conviene que exista un exceso de álcali. Las sales de los ácidos del quinto y sexto grupo se pueden utilizar solas o en combinación con metalatos.

Además de los métodos húmedos que para muchos fines son preferibles, unos cuerpos de cambio de base se pueden producir por unos métodos de fusión, como por ejemplo, fundiendo óxidos o hidróxidos del

metalato y de los componentes de sales de metal, con álcali, que puede ser carbonato de sodio, o carbonato de potasio. Los cuerpos de cambio de base que se producen por fusión, aun cuando a veces no poseen tan altas fuerzas de cambio de base, son sin embargo de la misma estructura microporosa a modo de panel de abejas, y muchos de los productos resultan unos catalizadores muy valiosos. Oxidos de los metales del quinto y sexto grupo se pueden también utilizar para obtener unos productos algo similares a los anteriormente descritos y logrados por los métodos de fusión.



Muchos de los cuerpos de cambio de base del presente invento poseen suficiente resistencia mecánica, pero en algunos casos, como por ejemplo, en los de gran dilución, la resistencia mecánica puede ser insuficiente, y entonces los productos se pueden lavar con una solución diluida de silicato de sosa, produciéndose una silicificación en la superficie que contribuye mucho a la resistencia mecánica del producto y que no es desventajosa en los casos en que la presencia de sílice no perjudique a la determinada reacción catalítica para la cual se haya de utilizar el producto. Asimismo en algunos casos el tratamiento con silicato de sosa diluido puede ser ventajoso para cambiar la proporción entre la base y el ácido del producto, que a veces conviene cuando el expresado producto se haya de utilizar en las catálisis que no requieran catalizadores alcalinos. Los subsiguientes tratamientos con soluciones de silicato de sosa se pueden emplear, por lo tanto, para mejorar la resistencia mecánica del producto, o su actividad catalítica, o

bien para realizar ambas funciones.

El campo de actividad mas importante de los cuerpos de cambio de base del invento que nos ocupa estriba, como es natural, en las catálisis de diversas clases, y conviene para muchas reacciones catalíticas someter el catalizador a un tratamiento preliminar con vapores oxidantes o ácidos, particularmente para las reacciones de oxidación, o con hidrógenos u otros gases reductores cuando el catalizador se haya de utilizar como uno de reducción. Esos tratamientos preliminares y, en efecto, las reacciones catalíticas mismas, producen en muchos casos un cambio químico secundario en el catalizador, particularmente en la superficie, lo que puede afectar, muy marcadamente, a las fuerzas cambiadoras de base del catalizador. El invento de que nos venimos ocupando incluye no solamente los cuerpos de cambio de base preparados con arreglo al invento y que no se hayan sometido a ningún otro tratamiento, sino también los cuerpos que hayan sufrido transformaciones químicas secundarias, debido a tratamientos preliminares, o por reacciones que hayan tenido lugar durante el uso en diversas reacciones catalíticas.

Muchas oxidaciones orgánicas requieren una disminución o estabilización de los catalizadores que se empleen, para evitar las pérdidas excesivas por combustión total. Se ha observado que la presencia de sales y otros compuestos de metales formadores de álcalis obran como estabilizadores. Otros componentes que son catalíticamente activos pero que no son catalizadores para la determinada reacción en que se hayan de utilizar las masas de contacto de cam-



8

21

bio de base, parece que mejoran o aceleran la eficiencia del catalizador y contribuyen mejor a la acción estabilizadora de los estabilizadores. Por esa causa los citados componentes catalíticos que no son determinados catalizadores, propiamente dichos, para una determinada reacción, serán designados en esta Memoria por "proveedores de la estabilización" sin que por ello se limite el invento a ninguna teoría de acción de esos promovedores.

Evidentemente parece probable que un factor importante en la eficacia de los promovedores de la estabilización estriba en su modificación de la acción estabilizadora, pero es posible que otros factores puedan existir también y constituyan la principal razón para la actividad promovedora de la estabilización. Claro es que un determinado componente puede ser un catalizador cuando la masa de contacto que lo contenga se emplee en una reacción, y un promovedor de la estabilización al utilizarse en otra reacción. Dicho de otro modo, la definición de promovedores de la estabilización no indica determinados compuestos o componentes, sino por el contrario, la acción de los componentes en determinadas reacciones.

Muchos de los catalizadores de cambio de base que se reproducen con arreglo al invento, se pueden incorporar con estabilizadores, o unos promovedores de la estabilización se pueden producir haciendo que los cuerpos de cambio de base reaccionen con ácidos o vapores de ácidos, reaccionando los radicales alcalinos existentes en el cuerpo de cambio de base, parcial o totalmente con los radicales ácidos, a fin de que se formen estabilizadores en mezcla íntima con el cuerpo de cambio de base.



Muchos de los ejemplos describen el tratamiento de los cuerpos de cambio de base para producir estabilizadores en ellos. Además de los estabilizadores, existen algunos productos que parecen beneficiar la actividad de los estabilizadores, aun cuando de por sí no poseen prácticamente ningún efecto estabilizador. Por ejemplo, muchas materias ricas en sílice parece que contribuyen a la acción estabilizadora de las sales de metales formadoras de álcalis, u otros estabilizadores por el estilo, y esos productos serán designados por "promovedores de la estabilización", a falta de otro nombre más apropiado. Diversos promovedores de la estabilización se pueden incorporar en los cuerpos de cambio de base del presente invento, ya en forma de diluentes, como por ejemplo, los diluentes ricos en sílice, como el kiesalguhr, y sus análogos, ya tratando el cuerpo de cambio de base después de la formación, lavándolo con una solución diluida de silicato de sosa, lo que además de mejorarla resistencia mecánica y de ajustar la alcalinidad, como hemos visto antes, en muchos casos introducen también suficiente sílice para obrar a modo de un promovedor con respecto a los estabilizadores que puedan existir en el cuerpo de cambio de base. Esos catalizadores compuestos van comprendidos, como es natural, en el espíritu y el alcance del presente invento.

Describiremos mas detalladamente el expresado invento citando algunos determinados ejemplos que ilustran la producción de unos cuantos productos típicos del invento que nos ocupa, y que indican también algunos de sus muchos campos de utilidad.



Asimismo se comprenderá, como no puede menos de ser, que los detalles de esos determinados ejemplos no limitan en modo alguno el amplio espíritu y alcance del invento, y que, por otro lado, determinadas características que se citarán en algunos de los ejemplos constituyen, y como tal se incluyen, unas características específicas del susodicho invento.

EJEMPLO 1.

40 partes de V_2O_5 se suspenden en 500 partes de agua y se procede a la acidificación con algún ácido sulfúrico concentrado. La suspensión se calienta casi hasta el punto de ebullición del agua y unos gases que contengan SO_2 se pasan hasta que la suspensión de ácido vanádico se haya disuelto por completo como sulfato azul de vanadil. La solución azul se divide luego en dos partes, una de las cuales se mantiene como tal, en tanto que la otra se trata con una solución de hidróxido de potasio 5N, de 50 a 60°C., hasta que se obtenga una solución clara de color de café. Esa solución se mezcla entonces con 70 partes de celita, o con 40 partes de celita y otras 40 partes de menudos fragmentos de cuarzo, removiéndose o agitándose dicha mezcla hasta que resulte uniforme. Otros cuerpos diluentes, como el vidrio molido, los silicatos neutrales, la arena, la gelatina de sílice, las rocas molidas, las tobas, la lava de origen volcánico o eruptivo, la piedra pómez molido, las fibras de anianto, u otras materias por el estilo y ricas en sílice, se pueden utilizar también.

A la suspensión que contenga vanadita de potasio se le agrega la segunda mitad de la solución de sulfato de vanadil, cuidando de que aún des-



pués de haberse agregado todo el sulfato de vanadil permanezca la solución alcalina o neutral a la fenolftaleína. El producto de la reacción, después de la separación del licor madre por filtración y secado entre 60 y 70°C., se desmenuza en fragmentos y constituye un cuerpo de cambio de base que contiene potasio y vanadio tetraivalente, haciendo una parte de ese vanadio las veces de un ácido radical y la de una base en la parte no cambiante de la molécula.

El producto que se obtiene sirve perfectamente para la oxidación catalítica del toluol en benzaldehido, clortoluales, diclortoluales, clorbromtoluales, nitrotoluales, clornitrotoluales, bromnitrotoluales, y sus análogos, en los correspondientes benzaldehidos substituidos, pasando con aire los vapores de los compuestos en la proporción de un 1: 15 a un 1 : 30, por el catalizador, con las temperaturas de 320 a 420°C.

Cuando se emplean diluentes ricos en sílice, y particularmente los descritos, los cuerpos de cambio de base diluidos sirven excelentemente para la oxidación del dióxido de azufre en trióxido de azufre, pasándose de un 6 a un 8% de los gases de unos mecheros por el catalizador, con 440 a 500° C.

EJEMPLO 2.— Se prepara, como se ha descrito en el ejemplo 1, un cuerpo de cambio de base de vanadil de potasio, que se rocía luego con un 3 a un 5% de ácidos inorgánicos, como por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, o sus análogos, hasta que se neutralice el potasio del cuerpo de cambio de base y se obtenga un cuerpo, por decirlo así, a modo de sal. Ese cuerpo tiende a oxidar el



toluol, y los toluoles substituidos, con preferencia en los correspondientes ácidos benzóicos, en las condiciones de reacción descritas en el citado Ejemplo 1.

El mencionado cuerpo a modo de sal es también apropiado para la oxidación del fluoreno en fluorenona, naftaleno en alfanaftaquinona y anhídrido ftálico, lo que depende de las condiciones de reacción. El producto sirve también como preparación insecticida cuando se seca y pulveriza. Se puede aplicar en polvo o en forma de una menuda suspensión en agua. La actividad insecticida se puede aumentar impregnando el producto con una solución de sulfato de cobre al 5%, procediéndose luego a un lavado con una solución de arseniato de sodio al 5%.



EJEMPLO 3.- 20 partes de V_2O_5 se suspenden en 500 partes de agua, como se ha descrito en el Ejemplo 1, se procede a la acidificación con algún ácido sulfúrico concentrado, y luego se hace la reducción a sulfato de vanadil por medio de gases que contengan SO_2 . La solución azul que se obtiene se trata con suficiente solución de hidróxido de potasio 2N, para que se precipite un voluminoso precipitado castaño de V_2O_4 que luego se aspira y se suspende en 200 partes de agua. Después se calienta gradualmente entre 60 y 70° C. y se le agrega una solución de hidróxido de potasio 2N, hasta que todo el V_2O_4 se disuelva para formar una solución de color café oscuro, lo que requiere un exceso de hidróxido de potasio.

La vanadita de potasio que así se produce se agita o remueve luego con 60 partes de tierra de infusorios, y ácido sulfúrico 2N se echa gradual-

mente en la solución, con agitación vigorosa hasta que dicha solución resulte alcalina a la fenolftaleína. En lugar de ácido sulfúrico se puede emplear ácido fosfórico. El ácido sulfúrico produce un precipitado obscuro o castaño, en tanto que el ácido fosfórico da lugar a un precipitado de color azul obscuro. Los precipitados se comprimen o prensan y luego se secan con temperaturas por bajo de 100° C. Los productos que así se obtienen se saturan con una solución de silicato de sosa diluido que se forma de una solución de 110 partes de silicato de sosa de 33° Baumé, diluida en 100 partes de agua. Después de la impregnación el producto se seca nuevamente, se divide en fragmentos, y se trata entre 450 y 500° C., con un 7% de gases de mecheros. Al poco tiempo se logra un excelente proceso de contacto con ácido sulfúrico.



EJEMPLO 4. - 20 partes de V_2O_5 se reducen a una solución de sulfato de vanadil como se ha descrito en los ejemplos anteriores, y se diluyen con 60 partes de tierra de infusorios. Una solución de hidróxido de potasio 2N se agrega en partes, en frío, con una agitación vigorosa hasta que la mezcla resulte alcalina a la fenolftaleína. El cuerpo precipitado se trata de la manera usual ya descrita en los ejemplos anteriores, y resulta un excelente catalizador para la oxidación del naftaleno en anhídrido ftálico, y entonces una mezcla de vapor de naftaleno y aire, en la proporción de 1 : 20 se pasa por el catalizador, entre 380 y 420° C.

EJEMPLO 5. - Cuerpos de cambio de base diluidos, como los descritos en los ejemplos precedentes, se preparan con diluentes que se hayan im-

pregnado con óxido férrico, óxido de plata, u óxido de cobre, incorporándose los diluentes en el cuerpo de cambio de base durante su formación. Esos productos se rocian luego con suficiente ácido sulfúrico normal para formar los llamados cuerpos a modo de sales, y para neutralizar completamente el álcali del cuerpo de cambio de base. Una masa de contacto que contenga de 6 a 8 % de óxido férrico sirve particularmente para la oxidación del antraceno en antraquinona con una temperatura de 350 a 400° C., y entoces una mezcla de antraceno y aire, en la proporción de 1 : 40 se pasa por el catalizador.

Una masa de contacto como la descrita, que contenga aproximadamente un 4 % de óxido de plata y un 6 % de óxido de cobre en lugar de óxido férrico, es excelente para la oxidación del alcohol metílico en formaldehído, entre 370 y 390° C., pasándose vapores de alcohol de metilo y aire por el catalizador, en la proporción de 1 : 25, al peso.

Unos catalizadores iguales o por el estilo se pueden obtener impregnando los diluentes con sulfato férrico, nitrato de plata, o nitrato de cobre.

EJEMPLO 6. - 12 partes de ácido vanádico se tratan con una suficiente solución de hidróxido de potasio 2N, de modo que no solamente todo el V_2O_5 se disuelva en forma de vanadato de potasio, sino que quede un exceso de 14 partes de KOH al 100 %. Una mezcla de 120 partes de cuarzo menudo y 20 partes de kieselguhr se impregna con la expresada solución. La segunda solución se prepara reduciendo 10 partes de ácido vanádico a sulfato de vanadil, de la manera usual, y neutralizando el exceso de ácido sulfúrico con una solución



de hidróxido de potasio 2N.

La solución 2 y la suspensión 1 se mezclan o unen después perfectamente entre sí y se secan con unas temperaturas de 100° C. El producto es un cuerpo de cambio de base que contiene K_2O , V_2O_5 y V_2O_4 . El producto se divide en fragmentos y después de un tratamiento preliminar con un 7 % de gases de mecheros entre 450 y 500° C., se logra un excelente catalizador para la oxidación del dióxido de azufre en trióxido de azufre.

EJEMPLO 7. - Se preparan unos cuerpos de cambio de base empleando tungstato de potasio, cromato potásico, molibdato potásico, o tantalato de potasio en cantidades molecularmente equivalentes, en lugar de vanadato potásico como en el ejemplo 6. Esos catalizadores sirven perfectamente para la oxidación del toluol en benzaldehido y el ácido benzóico y los toluoles substituidos en los correspondientes aldehidos y ácidos, y entonces los vapores de esos productos, mezclados con aire en la proporción de 1 : 35, al peso, se pasa, por las masas de contacto entre 340 y 390° C.

EJEMPLO 8. - 22 partes de carbonato de cobre básico se disuelven en forma del compuesto cupramónico. 10.2 partes de hidróxido de aluminio recién precipitado se disuelven en una suficiente solución de hidróxido de sodio 2N para que se forme una solución clara de aluminato de sodio, y finalmente 24 partes de nitrato de cobre que contenga tres moléculas de agua se disuelven en 100 partes de agua. El carbonato cupramónico y las soluciones de aluminato de sodio se mezclan luego entre sí, y 100 partes de kieselguhr se introducen, con vigorosa agitación, pudiéndose substituir por 150 partes de cuarzo o piedra pómez



molidos. La solución de nitrato de cobre se echa después en la mezcla con vigorosa agitación, formándose un producto gelatinoso azul neutral o ligeramente alcalino a la fenolftaleína. El producto es un cuerpo de cambio de base que contiene sodio, cobre, y aluminio, y se diluye con materias ricas en kieselguhr.

La gelatina se comprime y se seca con temperaturas por bajo de 100° C. y luego se divide en fragmentos y se reduce entre 220 y 300° C., con gases que contengan hidrógeno. Así resulta un excelente catalizador para la reducción de los compuestos nitroaromáticos en aminas, como por ejemplo, vapores de nitrobenzol que mezclados con hidrógeno se reducen casi cuantitativamente a anilina entre 180 y 260° C. Del mismo modo el nitronaftaleno se reduce a naftilamina. La misma masa de contacto se puede utilizar también para deshidrogenar el ciclohexanol en ciclohexanona, entre 220 y 320° C. Igualmente el borneol se transforma en alcanfor entre 280 y 300° C., y el acetaldehído y crotonaldehído se pueden reducir a los correspondientes alcoholes entre 80 y 180° C.

El catalizador se puede asimismo utilizar como un vehículo de cloro, por ejemplo, en la producción de derivados clorurados de metano, o para la cloruración de impurezas en los hidrocarburos aromáticos, como la cloruración de tiofenos e hidrocarburos alifáticos que se encuentran como impurezas en el benzol y que se pueden fácilmente separar de ese benzol, después del tratamiento con el cloro, a consecuencia de su punto de ebullición muy elevado.

En lugar de emplear los catalizadores como se ha descrito, se pueden revestir en fragmentos



28

de piedra pómez o de cuarzo por medio de una solución de silicato de sosa, y después se pueden utilizar de un modo práctico como catalizadores, tras la reducción con los gases que contengan hidrógeno. De esa manera se puede economizar una cantidad considerable del catalizador.

EJEMPLO 9. - Se preparan las soluciones siguientes:

1. - 30 partes de nitrato de níquel que contenga 6 moléculas de cristalización de agua se disuelven en 200 partes de agua y se agrega suficiente amoníaco al 25 % hasta obtener una solución clara del nitrato de amonio y níquel.

2. - 4 partes de hidróxido de aluminio recién precipitado se agitan en una mezcla con 50 partes de agua, y luego se tratan con una solución suficiente de hidróxido de sodio ION hasta que se forme una solución clara de aluminato sódico.

3. - 10 partes de nitrato de cromo con 9 moléculas de cristalización de agua se disuelven en 150 partes de agua y luego se tratan también con una solución de hidróxido de sodio ION hasta que se forme cromito de sodio.

4. - 8 partes de nitrato de cinc que contenga 6 moléculas de agua de cristalización se disuelven en 50 partes de agua y se tratan con suficiente hidróxido de sodio ION para que se forme cincato sódico.

5. - 40 partes de nitrato de níquel con 6 moléculas de cristalización de agua se disuelven en 200 partes de agua.

6. - 11 partes de nitrato de circonio con



8
21

5 moléculas de agua de cristalización se disuelven en 150 partes de agua.

7. - 16 partes de nitrato de titanio se disuelven en 160 partes de agua.

Las soluciones 1, 2, 3 y 4, se mezclan entre sí y en ellas se agitan 300 partes de kieselguhr, piedra pómez molida o carbono activado, o una mezcla de ellos. En lugar de esos diluentes se puede recurrir al mineral de níquel pulverizado exento de azufre. A la suspensión se le agrega, con agitación vigorosa, una mezcla de las soluciones de 5, 6 y 7. Se forma un producto de reacción gelatinosa, y si fuese muy alcalino a la fenolftaleina, el exceso de álcali se puede neutralizar con ácido nítrico al 5 %, hasta que resulte neutral a la fenolftaleina, con lo que puede aumentar el rendimiento del cuerpo de cambio de base. Para determinados fines basta una débil alcalinidad, pero nunca se debe exceder del punto neutral al tornasol, puesto que entonces cambia la estructura física del producto de la reacción y las fuerzas de cambio de base disminuyen mucho o se destruyen enteramente.

El producto se seca a unas temperaturas por bajo de 100° C. y resulta un cuerpo de cambio de base que contiene sodio, amonio, níquel, aluminio, cromo, cinc, circonio y titanio. Cuando se divide o convierte en fragmentos se puede utilizar para muchos fines. Por ejemplo, si se reduce con hidrógeno a 300° C., se logra un excelente catalizador de hidrogenación para reacciones líquidas o gaseosas. Vapores de acetona y otras quetonas mezclados con hidrógeno se pueden reducir de ese modo a los correspondientes alcoholes entre 100 y 120° C. El fenol se hidro-



gena para formar ciclohexanol entre 220 y 260° C.
El naftaleno se reduce a tetralina entre 180 y 220° C.,
y finalmente el acetaldehído se puede reducir al alcohol
etílico a 200° C.

Los cuerpos de cambio de base se pueden
pulverizar, reducir con hidrógeno a 300° C., y consti-
tuir luego excelentes catalizadores para el endure-
cimiento de grasas y para la reducción de cuerpos de
nitro, quetonas, fenoles, aldehídos, e hidrocarburos
en estado líquido, particularmente cuando el agente re-
ductor consiste en gases que contengan hidrógeno em-
pleado con una presión alta. Las hidrogenaciones y
las reducciones en fase líquida, por medio de hidróge-
no, se pueden también llevar a cabo revistiendo los
cuerpos pulverizados de cambio de base, en unos vehícu-
los granulares, como la piedra pómez, las piedras dia-
tomáceas, los fragmentos de lozas, los cuerpos de me-
tal, con gránulos de aluminio, y sus análogos, por me-
dio de silicato de sosa o de adherentes orgánicos exen-
tos de azufre. Los catalizadores se usan luego ha-
ciendo que las sustancias que se hayan de reducir en
estado líquido, o fundido, o derretido, se deslicen
en los catalizadores en contracorriente con respecto
a una corriente de hidrógeno.

EJEMPLO 10. - 66 partes de sulfato de
aluminio cristalizado que contengan 15 partes de agua
de cristalización, se disuelven en 200 partes de agua
y una solución de hidróxido de sodio 10 N se agrega
hasta que todo el aluminio se transforme en aluminato
de sodio. Otras 66 partes de sulfato de aluminio se
disuelven luego en 100 partes de agua. Unos cuerpos
diluentes, como rocas, tobas o lavas de origen volcáni-



co, arena verde, cok, carbón vegetal, carbono activado, kieselguhr, o dióxido de manganeso, se agitan en la solución de 1 hasta que la suspensión resulte agitable con facilidad. La mezcla se calienta hasta unos 80° C. y la solución de sulfato de aluminio se agrega gradualmente con agitación vigorosa, cuidando de que aun después de agregar toda la solución de sulfato de aluminio la alcalinidad de la mezcla permanezca entre los puntos decisivos de la fenolftaleina y el naranja demetilo. Eso necesita generalmente un pequeño exceso de álcali en la solución de aluminato, y esa cantidad del exceso se puede determinar fácilmente mediante un pequeño experimento de prueba.



Si el producto de la reacción fuese muy alcalino a la fenolftaleina, la alcalinidad podrá disminuir mediante la adición de ácido sulfúrico o clorhídrico con la concentración de un 3 a 5 %. Un cuerpo de cambio de base que contenga aluminio se obtiene así, y se libera de su licor madre mediante compresión y secado con temperaturas inferiores a 100° C. Después de la hidratación con agua resulta el producto un excelente cuerpo suavizador o endulzador del agua. El componente de metalato se puede substituir parcialmente o en su totalidad por metalatos de uno o más metales anfotéricos, como el cinc, el plomo, el cromo, el estaño, y sus análogos. El sulfato de aluminio se puede también substituir, parcialmente o en su totalidad, por una o más sales de metales pesados, como por ejemplo, sales de cinc, plomo, circonio, estaño, hierro, níquel, cobalto, cobre, titanio, manganeso y cromo.

Esos productos substituidos se pueden utilizar para la suavización o purificación del agua,

y también como vehículos para catalizadores siendo particularmente adecuados como vehículos o catalizadores en las reacciones que impliquen el desdoblamiento del agua.

EJEMPLO 11. - 60 partes de nitrato de cinc que contenga 6 moléculas de agua se disuelven en 200 partes de agua y se agrega una suficiente solución de hidróxido de sodio 10 N hasta que el hidróxido de cinc que al comienzo se precipita se disuelva en la forma del cincato. 12 partes de carbonato de cobre básico se agitan luego con 150 partes de agua para formar una mezcla, y suficiente amoníaco se agrega para que se disuelva el cobre como carbonato cupramónico. Algún amoníaco se le adiciona luego a la solución de cincato y se agrega a la solución de carbonato cupramónico. A esa mezcla se le adiciona, como diluentes, de 100 a 150 partes de cuarzo, asbesto, dióxido de manganeso, o una mezcla de ellos. 30 partes de nitrato de cromo que contenga 6 moléculas de agua, se disuelven en 300 partes de agua, y 40 partes de nitrato de cadmio que contenga 4 moléculas de agua se disuelven en 500 partes de agua. Las dos soluciones se mezclan entonces y se echan en la suspensión descrita, cuidándose de que la expresada mezcla sea alcalina o neutral a la fenolftaleína.

Se obtiene una masa gelatinosa que se prensa o comprime y se seca cuidadosamente con temperaturas por bajo de 100° C., después de lo cual se trata durante considerable tiempo con gases que contengan hidrógeno, a 200° C. El cuerpo de cambio de base contiene cinc, cobre, cromo y cadmio, diluidos con cuarzo, asbesto y dióxido de manganeso, o sus mezclas, y es una excelente masa de contacto para la reducción de óxidos de carbono con hidrógeno entre 250 y 400° C., con presión alta, y si necesario fue-



se, en un proceso circulatorio, para producir alcoholes y quetonas muy alifáticos, además de alcohol metílico.

Si se introduce amonio como cambio de base en substitución de un máximo de bases cambiables en el cuerpo de cambio de base, el producto resultante favorecerá la producción de alcohol de metilo, en las condiciones de reacción ya descritas.

EJEMPLO 12. - Se forma una mezcla de las tres siguientes soluciones:

30 partes de nitrato de cinc que contenga 6 moléculas de agua disueltas en 100 partes de agua, se transforman en cincato de potasio por medio de una solución de hidróxido de potasio 10 N; 15 partes de nitrato de cadmio con cuatro moléculas de agua disueltas en 200 partes de agua y transformadas también en cadmiato de potasio por medio de una solución de hidróxido de potasio 10 N; y 10 partes de óxido de aluminio recién precipitado de una solución de nitrato de aluminio por medio de amoniaco y transformado en aluminato sódico con una solución de hidróxido de sodio 2 N. Polvo de abbesto o amianto, o piedra pómez molida, se le agrega a esa mezcla hasta que el producto resultante se pueda agitar con facilidad. A esa suspensión se le agrega en una corriente delgada una solución de 45 partes de nitrato férrico que contenga 9 moléculas de agua y disueltas en 450 partes de agua. El producto de la reacción es un cuerpo de cambio de base que contiene potasio, sodio, cinc, aluminio, cadmio y hierro. Cuando se prensa o comprime y se seca a 100° C, y se reduce a 300° C., en una corriente de hidrógeno, resulta el producto un excelente catalizador de reducción para obtener productos de reducción lí-



2,

quidos del gas de agua purificado, con o sin gran presión, teniendo lugar la reacción entre unos 300 y 450°C. Los productos de la reacción se asemejan a los aceites minerales y son apropiados para combustibles sintéticos de los motores.

Cuando la síntesis se haya de llevar a cabo sin los catalizadores de presión que se describen en el ejemplo 11 se pueden ventajosamente disponer en capas delgadas por delante del catalizador que se describe en el presente ejemplo. Los alcoholes y las quetonas que se producen por el primer catalizador se condensan así por el catalizador del presente ejemplo, en hidrocarburos a modo de petróleos. Una mezcla íntima de los tres tipos de catalizadores es también conveniente en muchos casos.



EJEMPLO 13. - Se preparan las siguientes cuatro mezclas:

1. - 5 partes de óxido de aluminio se disuelven en un minimum de solución concentrada de hidróxido de sodio 5 N para formar aluminato de sodio.

2. - 14 partes de nitrato de cinc que contenga 6 moléculas de agua se disuelven en 100 partes de agua y se agrega suficiente solución de hidróxido de sodio 10 N para que se disuelva el cinc como cincato de sodio.

3. - 18 partes de nitrato de cromo que contenga 9 moléculas de agua se disuelven en 200 partes de agua caliente.

4. - 18 partes de nitrato de torio que contenga 12 moléculas de agua se disuelven en 100 partes de agua.

Las soluciones 1 y 2 se echan juntas y 250 partes de espato de hierro pulverizado se amasan vigorosamente, después de lo cual se agregan las soluciones 3 y 4 y se procede también a un amasamiento vigoroso. La mezcla de reacción que se forma se aspira, se prensa o comprime y se seca con temperaturas de 150° C. La torta o masa que se forma se deshace o divide luego y constituye un cuerpo de cambio de base que contiene sodio, aluminio, cinc, cromo y torio, el cual obra como adherente y como esqueleto poroso para el mineral de hierro pulverizado.



El producto que así se obtiene es una excelente masa de contacto, puesto que el cuerno de cambio de base que forma su esqueleto tiene una muy conveniente fuerza de absorción y adsorción. El producto se puede emplear a fin de lograr un excelente catalizador para el proceso de gas de agua, en el que vapor y monóxido de carbono se transforman en hidróxido de carbono e hidrógeno. Gas de agua purificado o sin purificar, juntamente con algún exceso de vapor, se pasan por la masa de contacto entre 400 y 600° C.

Ejemplo 14. - Se procede a preparar las siguientes mezclas:

1. - Óxido de hierro recién precipitado se prepara agregando de un 5 a un 6 % de amoniaco a una solución de nitrato ferroso, de un 10 a un 15 %, entre 40 y 50°U., hasta que la reacción sea amoniacal. Óxido de hierro muy menudo o dividido se lava entonces cuidadosamente en agua destilada para que desaparezca el nitrato de amonio, y se seca con temperaturas por bajo de 100° C.

2. - 24 partes de dióxido de plomo en

forma de plumbita de sodio se disuelven en agua a fin de formar una solución al 10 %.

3. - 5 partes de óxido de aluminio recién precipitado se disuelven en hidróxido de potasio 2 N para que se forme aluminato potásico.

4. - 18 partes de nitrato de torio que contenga 12 moléculas de agua se disuelven en 100 partes de agua.

5. - 25 partes de nitrato de cobre que contenga 3 moléculas de agua se disuelven en 100 partes de agua.

El óxido de hierro recién precipitado se suspende en las soluciones de plumbita y aluminato, y luego se agregan las soluciones de nitrato de torio y de nitrato de cobre. El producto de la reacción que se obtiene se prensa o comprime perfectamente y se seca entre 80 y 90° C., seguido de fragmentación.

El producto es un catalizador que contiene potasio, sodio, torio y cobre, muy diluido con óxido de hierro recién precipitado, y sirve perfectamente para la oxidación del amoníaco en óxidos de nitrógeno, con temperaturas entre 500 y 600° C., por medio de gases que contengan oxígeno. El cuerpo de cambio de base que circunda al óxido de hierro como consecuencia de sus características químicas y físicas, se puede considerar como un adherente y como un promotor que mejora la actividad catalítica del óxido de hierro.

EJEMPLO 15. - 1000 partes de óxido de hierro recién precipitado se suspenden en 300 partes de agua para que se forme una mezcla. 15 partes de óxido



de aluminio recién precipitado se disuelven en hidróxido de potasio, 2 N, para que se forme aluminato potásico, y se deja que permanezca un 10 % de álcali. El óxido de hierro se agita entonces y finalmente 40 partes de nitrato de circonio que contenga 5 moléculas de agua, disueltas para formar una solución al 5 % se le agregan al aluminato y a la suspensión de óxido de hierro, cuidando de que la mezcla final permanezca alcalina a la fenolftaleína.* El producto se aspira y la torta o masaprensada se seca con unas temperaturas por bajo de 100°, seguido de fragmentación.



La masa resultante que contiene óxido de hierro impregnado con un cuerpo de cambio de base que contenga potasio, aluminio y circonio es un excelente catalizador para la síntesis del amoníaco. El cuerpo de cambio de base uniformemente distribuido obra como promovedor o acelerador de la actividad del óxido de hierro, debido a la existencia de los óxidos de aluminio y circonio, y obra también como estabilizador debido a la presencia de potasio. Además de esas dos características convenientes, la estructura física del cuerpo de cambio de base es muy conveniente para fines catalíticos y conserva o mantiene sus fuerzas de adsorción y absorción para el nitrógeno y el hidrógeno, aun con temperaturas altas. La duración del catalizador es muy considerable aun con las temperaturas con que se lleva a cabo la síntesis del amoníaco y es, por lo tanto, muy práctico o efectivo durante largos periodos de tiempo.

Se obtiene un excelente rendimiento de amoníaco cuando el catalizador se trata, durante corto tiempo, entre 400 y 600°, C., con una mezcla de hi-

drógeno y nitrógeno, y después una mezcla de hidrógeno y nitrógeno, en la proporción de 3 por 1, se pasa por ella, entre 50 y 250°, con una temperatura que oscila entre 400 y 600° C.

EJEMPLO 16. - Unos catalizadores prácticos para la síntesis del amoníaco, con una composición como la del ejemplo 15, se pueden preparar mediante un proceso o procedimiento de fusión. 15 partes de óxido de aluminio, 11,5 partes de óxido de circonio, y 18 partes de carbonato de potasio anhidro se muelen juntos y se mezclan íntimamente con 100 partes de óxido de hierro, particularmente óxido de hierro magnético, con una cantidad correspondiente de hierro pulverizado. La mezcla se funde luego y produce un catalizador en el que el óxido de hierro se impregna con un cuerpo de cambio de base que contenga potasio, aluminio y circonio, y que se puede utilizar para la síntesis del amoníaco en las condiciones que se describen en el ejemplo 15.

En lugar de llevar a cabo la fusión de la manera expuesta, una mezcla íntima de óxido de hierro y los componentes del cuerpo de cambio de base se puede introducir en una torre, y una mezcla gaseosa caliente, de aire y sustancias orgánicas, que conviene tenga una temperatura entre 400 y 500° C., se pasa por la mezcla. Un proceso de oxidación catalítica tiene lugar en el que las sustancias orgánicas se queman completamente por medio del aire y las impurezas desaparecen, en tanto que el calor que se desarrolla en la reacción exotérmica hace que los componentes de los catalizadores se concrecionen o fundan completamente entre sí. La materia concrecionada o fundida contiene el cuerpo de cambio de base en un



estado naciente y es un excelente catalizador para la síntesis del amoníaco.

Hierro puede substituir al óxido de hierro, y la mezcla de hierro y los componentes de los cuerpos de cambio de base puede entrar en ignición en el llamado cañón o aparato de Schopp-Meuter. La materia concrecionada resultante en la que se forma uniformemente el cuerpo de cambio de base es muy eficaz o práctica para la síntesis del amoníaco.

EJEMPLO 17. - 10 partes de hidróxido de aluminio se disuelven en una solución de hidróxido de potasio 2 N, para que se forme aluminato potásico, como se ha descrito en los ejemplos precedentes. 40 partes de nitrato de cromo que contenga 9 moléculas de agua se disuelven en 300 partes de agua y se transforman en una solución de cromito de potasio con una solución de hidróxido de potasio 10 N, 70 partes de nitrato de torio que contenga 12 moléculas de agua se disuelven en 200 partes de agua. Las soluciones de cromito y de aluminato se mezclan entre sí, y cok, carbono, activador, o gelatina, de sílice, se agitan o remueven hasta que la mezcla resulte fácilmente agitable. Se echa luego la solución de nitrato de torio, cuidándose de que toda la mezcla permanezca neutral o alcalina a la fenolftaleína. El producto se aspira, se seca por bajo de 100° C., se hidrata durante corto tiempo, y después el álcali se cambia por calcio mediante digestión con una solución de nitrato de calcio al 5%. Después de completo el cambio de base, el producto se lava cuidadosamente y se somete a un subsiguiente tratamiento con una solución de vanadato al 2% formándose con ese vanadato un cuerpo a modo de sal, por decirlo así.



El producto que de esa manera se obtiene es un excelente catalizador para la síntesis del ácido hidrociánico del amoníaco y el monóxido de carbono. El agua que se forma en esa síntesis se puede separar fácilmente agregando al catalizador uno de los gases de agua, como el que se describe en el ejemplo 13.

EJEMPLO 18. - 80 partes de nitrato de ----- cromo que contenga 9 moléculas de agua se disuelven en 100 partes de agua y se transforman en una solución de cromito de potasio con una solución de hidróxido 10 N. La alcalinidad se reduce luego mediante una solución de ácido nítrico al 5 %, que se agrega con agitación vigorosa hasta que la mezcla resulte ligeramente alcalina o neutral a la fenolftaleína. Se forma una suspensión gelatinosa que se mezcla con 500 volúmenes de lignito, cok o gelatina de sílice, si se quiere con la adición de dióxido de manganeso, y se seca mientras se agita a fin de evitar que la masa se adhiera entre sí, manteniéndose la temperatura por debajo de 100° C., Después del secado se hidrata la masa con 500 partes de agua tibia, dejándose que ese agua pase lentamente por dicha masa. Después de la hidratación se vuelve a secar el producto.

El cuerpo resultante en el que el lignito, el cok o el ácido silícico obran como un vehículo y en el que se impregna el cuerpo de cambio de base de cromo y potasio, sirve excelentemente como una masa purificadora de gases para la extracción o eliminación del azufre combinado con los gases, pasándose dichos gases por el contacto entre 400 y 450° C., La eficacia del catalizador para la purificación de los gases se puede con frecuencia mejorar mediante digestión con sales de



amonio, a fin de efectuar un cambio de base.

EJEMPLO 19. - 670 partes de sulfato de aluminio que contenga 18 moléculas de agua se disuelven en 200 partes de agua; 30 partes de nitrato de cinc que contenga 6 moléculas de agua se disuelven en 150 partes de agua; y 24 partes de nitrato de cobre, que contenga 3 moléculas de agua, se disuelven también en 150 partes de agua. Las tres soluciones se mezclan entre sí y se agitan en ellas 500 partes de arseniato cálcico muy molido. Una solución de hidróxido de sodio 2 N se agita luego en la suspensión hasta que la mezcla de reacción resulta alcalina a la fenolftaleína.

El producto se aspira luego y se seca con temperaturas por bajo de 100°, seguido de hidratación con 5 veces su volumen de agua, entre 40 y 50° C. El cuerpo se somete después a la digestión con una solución de cloruro mercurico al 5 %, hasta que el sodio se substituya por mercurio en lo posible. El expresado cuerpo vuelve a secarse y constituye un cuerpo de cambio de base de mercurio, aluminio y cinc, diluido con arseniato cálcico y óxido de cobre. Ese producto se mezcla luego con un 10 % de su peso de cloruro de sodio muy pulverizado, y resulta un excelente insecticida. Si se rocía en las plantas, la humedad hace que gradualmente cambie el mercurio por sodio del cloruro sódico, y que continua y gradualmente vaya cediendo su componente insecticida.

EJEMPLO 20. - Se prepara una solución concentrada de aluminato de sodio disolviendo 10 partes de óxido de aluminio en una solución de hidróxido de sodio 5 N, y 40 partes de nitrato férrico que contenga 9 moléculas de agua se disuelven en 200 partes de



agua. 500 partes de óxido férrico se echan o amasan en la solución de aluminato después de incorporarle 50 partes de residuos de arena de monazita. La solución de nitrato de hierro se agrega luego en pequeña proporción, con agitación vigorosa, y el producto se prensa o comprime, se seca por bajo de 100°C., se reduce a fragmentos, y se calcina. La masa que así se obtiene es un cuerno de cambio de base, de sodio, aluminio y hierro, que se diluye íntimamente con óxido férrico y arena de monazita, resultando un excelente catalizador para la combustión sin humo, o sea la llamada combustión de superficie. Los gases combustibles, mezclados con gases que contengan oxígeno, se pasan por la masa de contacto entre 350 y 450° C.



EJEMPLO 21. - 18 partes de pentóxido de vanadio se suspenden en 300 partes de agua convertida en algo ácida mediante ácido sulfúrico concentrado y reducida con dióxido de azufre a sulfato de vanadato azul, de la manera usual. La solución se hierve o se concentra hasta 150 partes de agua. 10 partes de óxido de aluminio se transforman en aluminato potásico con solución de hidróxido 5 N. Una tercera parte de la solución de sulfato de vanadil se trata con una solución de hidróxido de potasio 10 N, a fin de su transformación en vanadito de potasio de color café obscuro, que luego se mezcla con la solución de aluminato potásico, y se procede a agregar 100 partes de tierra de infusorios. Hecho eso, las dos terceras partes restantes de la solución de sulfato de vanadil se agregan con agitación vigorosa. El producto final de la reacción debe permanecer muy alcalino al tornasol.

El expresado producto se prensa o comprime, se seca, de la manera usual, por bajo de 100° C., se reduce a fragmentos, y luego se rocía con un 10% de ácido sulfúrico hasta que se forme el llamado cuerpo a modo de sal con el cuerpo de cambio de base de potasio, vanadil y aluminio, que se disuelve con tierra de infusorios. Durante el rociamiento conviene que los fragmentos se encuentren calientes y que se agiten.



El producto que se obtiene después del tratamiento con aire a 400° C., es un excelente catalizador para la oxidación, con fase de vapor, del naftaleno en anhídrido ftálico cuando una mezcla de vapores de naftaleno y aire, en la proporción de 1 por 18, al peso, se pasa por el catalizador entre 380 y 410° C.

EJEMPLO 22. - Se prepara un cuerpo de cambio de base como el descrito en el Ejemplo 21, pero en lugar de hacer que reaccione con ácido sulfúrico para formar un cuerpo a modo de sal, se hace su digestión, durante un considerable periodo de tiempo, con una solución de nitrato de cobre al 5%, con lo que una parte del álcali se substituye por cobre. El producto que así se obtiene es un excelente catalizador para la oxidación del alcohol metílico en formaldehído en la fase de vapor, entre 360 y 400° C. Una mezcla de alcohol metílico gaseoso y de aire, en la proporción de 1 por 10 se pasa por el catalizador.

EJEMPLO 23. - Se procede a preparar un cuerpo de cambio de base como el descrito en el Ejemplo 22, pero en lugar de hacer la digestión con nitrato de cobre se emplea una solución de nitrato férrico

co al 5%, a fin de substituir todo el álcali que se pueda por óxido férrico. El producto que de ese modo se obtiene es un buen catalizador para la purificación catalítica del amoniaco de alquitrán de hulla, mezclándose los vapores amoniacales con aire, entre 360 y 450°, y pasándose por el catalizador, con lo que las impurezas orgánicas se oxidan en dióxido de carbono y agua, con la producción de algún nitrógeno elemental.

EJEMPLO 24. - Un cuerpo de cambio de base se prepara como se ha descrito en el Ejemplo 21, pero en lugar de emplear 10 partes de óxido de aluminio, se recurre a 20 partes de óxido de aluminio, y a una cantidad correspondiente de hidróxido de potasio, diluyéndose la solución de aluminato potásico con unas 60 a 70 partes de Kieselguhr, fragmentos de piedra pómez, o fragmentos de cuarzo, y el álcali del cuerpo de cambio de base se neutraliza con ácido sulfúrico a fin de que se forme un cuerpo a modo de sal. El producto que así se consigue es un excelente catalizador para la oxidación catalítica de los ácidos de benzol, toluol, fenol y alquitrán, en ácido maleico. La mezcla gaseosa de esos hidrocarburos o compuestos aromáticos y aire, en la proporción de 1 por 20, se pasa por el catalizador entre 360 y 450° C.

EJEMPLO 25. - Se preparan cuatro mezclas como sigue:

1. - 19 partes de nitrato de berilio que contenga 3 moléculas de agua se disuelven en 100 partes de agua caliente y se agrega suficiente solución de hidróxido de sodio 5 N para que se forme el berilato de sodio.



2. - 30 partes de nitrato de cinc que contenga 6 moléculas de agua se disuelven en 100 partes de agua y también se transforman en el cincato por medio de hidróxido de sodio 5 N.

3. - 5.5 partes de nitrato de torio que contenga 12 moléculas de agua se disuelven en 200 partes de agua.

4. - 25 partes de nitrato de circonio que contenga 5 moléculas de agua se disuelven en 250 partes de agua.

Las soluciones 2 se echan juntas y se agrega porcelana sin vidriar y pulverizada hasta que la suspensión permanezca fácilmente agitable. Después se agrega una mezcla de las soluciones 3 y 4.

El cuerpo que se obtiene es uno de cambio de base de sodio, berilio, cinc, torio y circonio, que contiene como diluyente porcelana sin vidriar, y resulta un magnífico catalizador para las llamadas aldolizaciones y crotonizaciones. Si vapores de acetaldéhidido se pasan por una capa gruesa o espesa de este catalizador, con temperaturas elevadas, se transforman en aldol o crotonaldéhidido, según las condiciones de la reacción. El segundo se puede utilizar como materia bruta para la reducción a alcohol butílico normal, por medio de catalizadores de reducción de hidrógeno y cobre, como las que se describen en el ejemplo 3.

EJEMPLO 26. - De 60 a 80 partes de kieselguhr se impregnan con una solución amoniacal de vanadato de plata, que se prepara haciendo una reacción entre 18 partes de V_2O_5 en la forma de metavanadato de sodio disuelto en 250 partes de agua, con 34 partes de nitrato de plata disuelto también en 25 partes de



agua. El vanadato de plata amarillo que se precipita se separa entonces del licor madre, de la manera usual, y se suspende en unas 100 a 150 partes de agua en la forma de una mezcla. Se procede a agregar 20 % de agua amoniacal hasta que se disuelva todo el vanadato de plata. Después de la impregnación se calienta el kieselguhr impregnado hasta que se elimine completamente el amoniacal.

10.2 partes de óxido de aluminio precipitado se disuelven con unas 40 partes de KOH al 100 %, en 300 partes de agua para formar el aluminato de potasio, y 57 partes de sulfato férrico con 9 moléculas de agua de cristalización se disuelven en 52 partes de agua. La solución de aluminato se mezcla con el kieselguhr impregnado y después se echa la solución de sulfato férrico, con agitación vigorosa, formando un cuerpo de cambio de base que contiene kieselguhr impregnado como un diluyente. El precipitado se prensa o comprime, se lava con 200 partes de agua en pequeñas porciones, se seca de la manera usual con temperaturas por bajo de 100° C. y se reduce a fragmentos. Esos fragmentos se calcinan y forman entonces una buena masa de contacto para la oxidación catalítica del dióxido de azufre, cediendo hasta el 98 % del rendimiento teórico, partiendo de un 6 a un 9 % de gases de mecheros, y llevándose a cabo la reacción entre 420 y 450° C.

El cuerpo de cambio de base de aluminio y hierro no es de por sí un catalizador para la producción de SO_3 , pero el vanadato de plata introducido en la forma de un diluyente transforma el cuerpo de cambio de base en un excelente catalizador.



18

El aluminato que se emplea se puede substituir por otros metalatos, como por ejemplo, berilato potásico, y del mismo modo el sulfato de hierro se puede substituir por otras sales de metales, como el sulfato de circonio, el sulfato de cobre, el sulfato de cobalto, el sulfato de níquel, y sus análogos.

El vanadato de plata que es el componente catalíticamente efectivo se puede substituir, parcialmente o en su totalidad, por otras sales de vanadio tetravalente y pentavalente, como por ejemplo, vanadato de cobre, vanadato de hierro, vanadato de manganeso, o vanadato de calcio. Los vanadatos se pueden producir también en la solución ácida componente de la sal, en ese caso una solución de sulfato de hierro, agregándole unas cantidades convenientes de sales capaces de formar el vanadato, como por ejemplo, sulfato de hierro, sulfato de cobre, nitrato de cobre, o sus análogos, siendo la cantidad de exceso de sal equivalente a las 18.2 partes de V_2O_5 que se agregan en la forma del metavanadato de metal alcalino.

EJEMPLO 27. - 14 partes de V_2O_5 se suspenden en 250 partes de agua para formar una mezcla, se acidifican con 5 partes de ácido sulfúrico concentrado, y luego se reducen al sulfato de vanadil azul, de la manera corriente, por medio de gases que contengan SO_2 , que se incorporan a la solución con la temperatura de ebullición. 125 partes de una solución de silicato de sosa a 33° Baumé se diluyen luego con 200 partes de agua y se procede a aplicar unas 40 partes de celita. La solución de silicato se echa luego en la solución de sulfato de vanadil, con agitación vigorosa, precipitándose silicato de vanadil. Hay que



cuidar de que después que todas las soluciones hayan reaccionado sea la mezcla resultante neutral al tornasol.

10 partes de óxido de aluminio recién precipitado se tratan con suficiente solución de KOH N/2, para que se disuelva el óxido de aluminio en la forma de aluminato potásico y que se proporcione un exceso de un 10 % de KOH. 57 partes de sulfato férrico que contenga 9 moléculas de agua de cristalización se disuelven en unas 250 a 300 partes de agua.

En la solución de aluminato se agita entonces el silicato de vanadil diluido con celita, y después de ello se agrega la solución de sulfato férrico, produciéndose un cuerpo de cambio de base en el que el silicato de vanadil se incorpora homogéneamente como un diluyente. El producto de la reacción se trata de la manera usual mediante compresión y secado por bajo de 100° C., y se reduce a fragmentos. Esos fragmentos se calcinan con aire a 400° C. y después con un 6 a un 8 % de gases de mechero entre 420 y 550° C., produciéndose al poco tiempo un excelente catalizador de contacto de ácido sulfúrico. El catalizador se puede utilizar también para la oxidación de antraceno en antraquinona, y acenafteno en anhídrido naftálico, cuando esos hidrocarburos aromáticos, se pasan por el expresado catalizador en la fase de vapor mezclado con aire en la proporción de 1 : 30 a 1 : 40, manteniéndose la temperatura entre unos 360 a 420° C.

EJEMPLO 28. - Un cuerpo de cambio de base de vanadil se prepara suspendiendo 20 partes de V_2O_5 en 500 partes de agua, agregando algún ácido sulfúrico concentrado y reduciendo luego el V_2O_5 con gases que



contengan dióxido de azufre con el punto de ebullición hasta su transformación completa en sulfato azul de vanadil. La solución de sulfato de vanadil se divide después en 2 partes, tratándose la mitad, entre unos 50 a 60° C., con suficiente KOH 5N para que se forme una solución clara de potasio de vanadita, de color café obscuro, a la que se agregan como diluyente 50 partes de tierra de celita, y la segunda mitad de la primitiva solución se agrega o adiciona, con agitación vigorosa, cuidando de que la alcalinidad permanezca entre el rojo de fenolftaleína y el azul de tornasol. El producto gelatinoso se aspira, pero no se seca, y constituye un cuerpo de cambio de base de vanadil.



10.2 partes de óxido de aluminio recién precipitado se ponen en solución con 40 partes de KOH al 100 %, en 200 partes de agua. El cuerpo de cambio de base de vanadil descrito se agita luego en la solución y una solución acuosa al 10 %, que contenga 37 partes de sulfato férrico con 9 moléculas de agua, o 444 partes de sulfato de aluminio con 18 moléculas de agua, o una mezcla de ambos, se le agrega a la mezcla de aluminato con agitación vigorosa. El producto de la reacción que se produce, que es un cuerpo de cambio de base de aluminio y hierro y que no posee ningunas propiedades catalíticas para la oxidación catalítica del dióxido de azufre, o para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos, se diluye con el cuerpo de cambio de base de vanadil, catalíticamente activo, transformándose de ese modo en una masa de contacto muy activa para los procesos referidos.

El producto de la reacción se aspira, se comprime o prensa, se lava con unas 300 a 400 partes de agua, se seca, y se reduce a fragmentos. Esos

fragmentos se pueden tratar con unas soluciones al 5 % de sulfato de cobre, nitrato de plata, nitrato de cobalto, o nitrato de hierro, a fin de substituir parcialmente el álcali con dichos metales. El producto se puede tratar también con sales de ácidos de metal y oxígeno, del grupo quinto y sexto, preferiblemente con una solución de vanadato de amonio al 1 %, lo que da por resultado un cuerpo llamado a modo de sal, después de eliminados por lavado los componentes solubles.



Los productos se calcinan con aire o con gases que contengan dióxido de carbono, a 400° C., permitiéndose que la temperatura de calcinación suba o se eleve gradualmente a fin de evitar cambios inconvenientes en la estructura del cuerpo de cambio de base. Después de esa calcinación preliminar se trata el producto con gases de mecheros a 400° C., en la proporción de un 3 a un 7 %, y se transforma en una masa de contacto para el proceso de contacto por el ácido sulfúrico, que se puede llevar a cabo con unas temperaturas entre 420 y 500° C.

El mismo catalizador sirve para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos, como el naftaleno en anhídrido ftálico y ácido maleico, antra-ceno en antraquinona, acenafteno en anhídrido naftálico, toluol y sus productos de substitución en los correspondientes bezaldehidos o ácidos benzoicos, o alcohol metílico en formaldehido. Los vapores de los compuestos orgánicos mezclados con aire o con otros gases que contengan oxígeno, como por ejemplo, CO₂ y oxígeno, en la proporción de 1 : 20 del compuesto orgánico a 1 : 30 de aire, se pasan por el catalizador en-

tre 350 y 420° C.

En ese ejemplo el cuerpo de cambio de base, de aluminio y hierro, se puede considerar como un estabilizador complejo para el catalizador en esas reacciones. Para acelerar o promover la acción estabilizadora del catalizador se puede recurrir a diversos promovedores de la estabilización, que se pueden agregar en forma de silicatos u óxidos metálicos pesados, como óxido férrico, óxido de cobre, dióxido de titanio, dióxido de manganeso, dióxido de circonio, dióxido de cerio, óxido de berilio, óxido de calcio, óxido de cobalto, o dióxido de torio. La agregación se puede hacer simplemente o en mezcla y se puede conveniente y ventajosamente formar en un estado naciente. La cantidad del promovedor de la estabilización depende del efecto que se pretenda, dando en general buenos resultados de un 2 a un 5 % de esos promovedores. Claro es que éstos se pueden agregar del mismo modo que cualquier otro diluyente, como ya hemos dicho al comienzo de esta Memoria.



Un método diferente de introducir los promovedores de la estabilización consiste en substituir una parte de los componentes de sal metálica del cuerpo de cambio de base, o todos ellos, por unas cantidades correspondientes de sulfato de berilio, nitrato de plata, sulfato de níquel, sulfato de cadmio, u otras sales minerales ácidas de esas bases.

En muchos casos conviene neutralizar el exceso de álcali de los productos de la reacción con un 5 % de un ácido mineral, como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, u otro por el estilo, hasta que la alcalinidad alcance el pre-

tendido punto. Se comprenderá que otros cuerpos de cambio de base catalíticamente activos se podrán introducir como diluentes en lugar del descrito.

EJEMPLO 29. - Unos cuerpos de cambio de base con arreglo al presente invento se pueden también formar con zeolitas como diluentes, siendo las zeolitas catalíticamente activas. Por ejemplo, 18 partes de V_2O_5 se acidifican con algún ácido sulfúrico concentrado y suspendido en 250 partes de agua, y se reducen con gases que contengan dióxido de azufre, de la manera usual y con una temperatura alta, para formar una solución de sulfato de vanadil que luego se trata con KOH 5N a fin de obtener una solución clara de vanadita de potasio de color café obscuro. 24 partes de SiO_2 , en la forma de silicato potásico a 33° Baumé, se disuelven en unos 4 o 5 volúmenes de agua, procediéndose luego a la agitación de 50 partes de desechos de ladrillos diatómicos, o de ácido silícico comercialmente activado. Las soluciones se juntan luego, calientes entre 65 y 75° C., y se agrega cuidadosamente un 5 % de ácido clorhídrico o de ácido sulfúrico hasta que toda la masa se solidifique y forme una gelatina, que después se comprime o prensa y se lava con unas 200 a 300 partes de agua.

En lugar de transformar todos el sulfato de vanadil en vanadita de potasio, solo se puede transformar así una tercera parte, que se agregue a la solución de silicato, añadiéndose luego las dos terceras partes restantes de sulfato de vanadil, a fin de que se forme la llamada zeolita de vanadil de tres componentes, que se separa del licor madre de la manera usual.



Una zeolita de vanadio se puede también preparar disolviendo 18 partes de V_2O_5 en N KOH a fin de formar el metavanadato de potasio, haciendo después que reaccione con la solución de silicato diluido que contiene el desecho o residuo de ladrillos diatómicos. La reacción se puede efectuar mezclando los dos componentes entre 60 y 80° C. y agregando gradualmente un 5 % de ácido clorhídrico hasta que el conjunto se solidifique a modo de una gelatina. La zeolita que así se obtiene se purifica después de la manera ordinaria usual.



Cualquiera de las expresadas zeolitas catalíticamente efectivas se pueden incorporar en un cuerpo de cambio de base de aluminio y hierro, como el que se cita en el ejemplo 28, incorporándola con uno u otro de los componentes de la reacción, de la manera corriente. Si se quiere, de un 2 a un 5 % de un promovedor de la estabilización, como el que se describe en el ejemplo precedente, se puede formar en el mismo sitio de empleo a fin de obtener aun una mejor actividad catalítica.

Las masas de contacto que se obtienen después de una purificación y una calcinación adecuadas, sirven perfectamente para un proceso de contacto por el ácido sulfúrico, operando con entre un 6 y un 9 % de gases de mecheros entre 400 y 480° C. Hallándose el estabilizador y los promovedores de la estabilización en unas proporciones convenientes o apropiadas, la masa de contacto se puede adaptar para la oxidación de compuestos orgánicos, como por ejemplo, el antraceno en antraquinona, cuando los vapores del primero mezcla-

dos con aire en la proporción de 1 : 40 al peso, se pasan por la masa de contacto entre 350 y 420° C.

EJEMPLO 30. - 15 partes de V_2O_5 se disuelven en una solución de N/2 KOH en forma de metavanadato de potasio. 5 partes de óxido de aluminio recién precipitado se disuelven en unas 35 a 40 partes de KOH al 100 %, previa disolución en 250 partes de agua para formar una solución de aluminato de potasio. Las dos soluciones se juntan y se procede a la agitación de una mezcla, en ellas, de 20 partes de TiO_2 y 50 partes de kieselguhr. Después de eso, 17 partes de sulfato de aluminio con 18 moléculas de agua, mezcladas con 20 partes de sulfato férrico que tenga 9 volúmenes de agua, se disuelven en unas 300 partes de agua y la solución se echa luego gradualmente en la suspensión de vanadato de aluminio, con unas temperaturas entre unos 50 a 60° C., y después se egraga gradualmente ácido sulfúrico al 5 % hasta obtener la pretendida alcalinidad o neutralidad con respecto a la fenolftaleína.

El producto de la reacción que se obtiene es un cuerpo de cambio de base de vanadio y aluminio que contiene, como diluente, óxido de titanio y kieselguhr. Dicho producto se separa del licor madre de la manera usual, se lava con tres o cuatro veces su peso de agua, y luego se seca con una temperatura por bajo de 100° C. El expresado producto se desmenuza luego, o se reduce a fragmentos, y resulta un magnífico catalizador para el proceso por el ácido sulfúrico, y también para la oxidación catalítica de compuestos orgánicos. En las condiciones de reacción usuales, como se ha descrito en los ejemplos



281

precedentes, una parte de los componentes del cuerpo de cambio de base se puede considerar como estabilizadores para los componentes catalíticamente efectivos, y el dióxido de titanio parece obrar como un promovedor para esos estabilizadores. La masa de contacto se puede tratar también con agua después del secado, a fin de que se hidrate y luego se calcina antes del uso.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 28 de febrero de 1927, bajo el número 171.727, se acoge a los beneficios del artículo 16 de la Ley de Propiedad Industrial.



-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

1º - Como nuevos productos químicos, unos cuerpos de cambio de base no silíceos, que contienen unos elementos catalíticamente activos combinados en una forma no cambiabile.

2º - Unos cuerpos de cambio de base, no silíceos, como los reivindicados en el punto anterior, en los que cuando menos una base cambiabile no es un metal alcalinol

3º - Los productos de la reacción de los cuerpos de cambio de base no silíceos, como compuestos que contengan radicales ácidos para formar cuerpos a modo de sales.

4º - Unos cuerpos de cambio de base no silíceos y diluidos, formando el diluyente con el cuerpo de cambio de base una estructura físicamente homogénea.

5º - Un cuerpo de cambio de base como el reivindicado en el punto 4º, en el que cuando menos una parte de los diluyentes son catalíticamente activos.

6º - Un producto como el reivindicado en el punto 1º, que lleva asociado en el mismo un estabilizador, con o sin un promovedor de la estabilización.

7º - Un producto como el reivindicado en el punto 1º, que se somete a la acción de un silicato soluble para producir una silicificación superficial.

8º - Una composición catalizadora que contiene un cuerpo de cambio de base no silíceo, con el que se incorpora, cuando menos, un diluyente catalíticamente efectivo.

9º - Una composición catalizadora como la reivindicada en el punto 8º, en la que cuando menos una parte de los diluyentes catalíticamente efectivos da por sí son unos cuerpos de cambio de base.

10º - Una composición insecticida que contiene un cuerpo de cambio de base no silíceo, con el que se combinan químicamente unos componentes insectidas.

11º - Mejoras en los cuerpos cambiadores de base.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y seis hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 28 de febrero de 1927
P.A.

P. P. Alberto de Elzaburu

