

257.215.

257215

P.- 19.518

A 47.324

File 2624 - LJR/LH
(LJR)



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 8 de Abril de 1960, con el n^o 257.215

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, establecida en, Midland Building, Cleveland, Ohio, Estados Unidos de América,

por:

UN PROCEDIMIENTO DE FABRICAR CATALIZADORES "

EL presente invento se dirige a la preparación de catalizadores que pueden ser empleados en ciertos procedimientos químicos que implican reacciones de oxidación.- Más particularmente, el invento se dirige a catalizadores de silico-molibdato de bismuto y de silico-fosfo-molibdato de bismuto en una forma adecuada para el uso en un reactor catalítico denominado "fluidificado".

5

257215



Se ha descubierto que ciertas composiciones catalíticas que contienen bismuto, molibdeno, silicio, oxígeno y fósforo son útiles en ciertas reacciones de oxidación de hidrocarburos.- Tales catalizadores pueden tener los siguientes límites de composición:

	<u>Elemento</u>	<u>Peso %</u>
	Bismuto	4,5-55
	Molibdeno	2,5-32
	Silicio	0,6-42
10	Oxigeno	20-50
	Fósforo	0-5

Sin embargo, la razón atómica de bismuto a molibdeno en el catalizador debe ser superior a 2:3.- Es objeto de éste invento proporcionar un procedimiento para la manufactura de éstos catalizadores que dará un producto con extraordinarias cualidades y propiedades uniformes.

En resumen, el invento comprende los siguientes pasos:

- (1) Preparación de una suspensión ácida de los ingredientes del catalizador, comprendiendo una pequeña cantidad de nitrato amónico.
- (2) Secado de la suspensión por pulverización.
- (3) Someter el producto secado por pulverización a tratamiento térmico por el cual se calcina el catalizador.

El procedimiento de éste invento se describe con mayor detalle en los párrafos siguientes:

257215



PREPARACION DE LA SUSPENSION DE CATALIZADOR

Cómo se indicó arriba, la presencia de nitrato amónico en la suspensión de los ingredientes del catalizador es necesaria para obtener las ventajas de éste invento.- Si no está presente nitrato amónico en la sus-
5 pensión del catalizador, el catalizador resultante presentará a veces una calidad relativamente pobre en cuanto a sus características físicas o químicas; mientras que, cuando está presente el nitrato amónico en las cantidades
10 especificadas más adelante, el catalizador resultante posee calidad uniformemente buena.

No está completamente comprendida la manera en que el nitrato amónico afecta a la composición final, pero se propone que el nitrato amónico, a cause de su
15 punto de fusión relativamente bajo, forma una matriz en la cual se distribuyen los otros ingredientes de la suspensión durante la operación de desecación por pulverización. La calcinación subsiguiente del catalizador secado por pul-
20 verización deja los componentes restantes en partículas esféricas que tienen un aspecto liso, vítreo, y éstas partículas poseen extraordinaria resistencia al desgaste cuando se utilizan cómo catalizador en un reactor de lecho
fluidificado.- Sin embargo, la teoría que explica los provechosos resultados obtenidos con nitrato amónico no es
25 importante para el invento, puesto que hemos encontrado que mientras la suspensión contenga por lo menos alrededor del 1 por ciento en peso de nitrato amónico, el producto final presenta siempre extraordinarias propiedades. Aunque en la suspensión de catalizador pueden estar pre-
30 sentes cantidades mayores de nitrato amónico, hemos encon-

257215



trado que generalmente no hay razón para exceder de 10 por ciento en peso de nitrato amónico.- Además, no es necesario añadir el nitrato amónico en forma de compuesto a la suspensión de catalizador, sino que puede ser formado in situ convenientemente por reacción de otros ingredientes en la suspensión ácida del catalizador.

El bismuto que se emplea en la preparación de catalizador por el procedimiento de éste invento puede originarse o bien como metal o bien como una sal del mismo.- Si se emplea bismuto metálico como material de partida, es necesario disolverlo primeramente en una solución de ácido nítrico antes de añadirlo a la suspensión de catalizador.- Si se emplea una sal, la sal se disuelve primero en agua para que pueda ser añadida a la suspensión de catalizador y fácilmente mezclada con los otros ingredientes de la misma.

Similarmente, la fuente del molibdeno no es crítica de ningún modo y pueden emplearse varios compuestos de molibdeno.- Si se desea formar el nitrato amónico in situ, puede ser conveniente emplear una sal amónica de molibdeno tal como heptamolibdato amónico ó dimolibdato amónico.- La fuente del fósforo puede ser ácido fosfórico o puede obtenerse el fósforo a partir de ácido fosfomolibdico, que suministraría a la vez molibdeno y fósforo.

El silicio se obtiene, para los fines de éste invento, a partir de sílice y en general se prefiere emplear un sol acuoso de sílice débilmente alcalino en la preparación de la suspensión de catalizador.- Varios de éstos soles de sílice son asequibles en el comer-

257215



cio y pueden contener cantidades variables de sílice.-
Un producto comercial particularmente útil contiene 30
por ciento en peso de sílice.

5 Es desde luego obvio, a partir de la pre-
cedente descripción, que las cantidades exactas de los
diversos ingredientes que hay que emplear en la prepa-
ración de la suspensión del catalizador pueden variar
considerablemente y que las cantidades reales dependerán
de la composición final deseada.- Las cantidades a em-
10 plear en cualquier caso pueden ser determinadas fácilmen-
te por cálculos simples.

Es importante que los ingredientes de la
suspensión de catalizador estén perfectamente mezclados
antes de la desecación por pulverización y la mezcla se
15 realiza convenientemente con el uso de las instalaciones
de mezcla clásicas.- Como varios de los ingredientes de
la suspensión de catalizador son fuertemente ácidos, es
necesario tener ésto en cuenta al elegir los materiales
de construcción de la instalación de mezcla, pero éste
20 aspecto del procedimiento de mezcla lo comprenden comple-
tamente los expertos en el oficio y no forma parte del
presente invento.

DESECACION DE LA SUSPENSION DE CATALIZADOR
POR PULVERIZACION

25 El paso de desecación por pulverización
en el procedimiento de éste invento no es crítico y se
pueden emplear en el procedimiento de éste invento ins-
telaciones y técnicas de desecación clásicas.- La prin-
cipal ventaja de la desecación por pulverización es que
30 dá por resultado la producción de una partícula esférica

257215



que generalmente no se puede obtener por ningún otro método de desecación.- La instalación consiste usualmente en esencia de una cámara de desecación, una fuente de gases calientes, un medio de pulverizar la alimentación líquida y un método de separar el producto seco de los gases agotados.- Pueden incluirse varias instalaciones auxiliares, tales como colectores de polvo húmedo para recuperar el polvo excesivamente fino, dispositivos de arrastre por aire o rastrillos mecánicos para eliminar el producto seco de dentro de la cámara, etc.- La instalación puede hacerse funcionar con flujo de gas en contracorriente o en corriente de igual sentido y puede calentarse por hornos que queman aceite, gas ó carbón, por calentadores indirectos con vapor, por calentadores indirectos que queman carbón o por gases de desecho de las calderas de instalación.- Las temperaturas del gas que entra pueden variar en un amplio intervalo, pero en general preferimos no exceder de unos 540°C.- La pulverización puede realizarse por cualquiera de varios dispositivos clásicos de pulverización; como por ejemplo, toberas a alta presión, toberas bifluídas y discos de alta velocidad de rotación.- El tamaño del producto final dependerá del grado de pulverización de la suspensión líquida, pero éste puede variarse en un amplio intervalo de acuerdo con técnicas bien conocidas en éste oficio.- En el caso en que el catalizador se va a emplear en un reactor fluidificado, es preferido un intervalo de tamaños de 5 a 250 micras.

En general, la suspensión líquida de ingredientes del catalizador se bombea al dispositivo de

257215



pulverización, el cual en el caso de un desecador de pulverización en contracorriente está colocado cerca de la parte superior de la cámara de desecación por pulverización.- Se admite gas caliente por la parte inferior de la cámara y fluye hacia arriba en contracorriente con los glóbulos descendentes de suspensión de catalizador hacia una salida en la parte superior del desecador por pulverización.- Un desecador por pulverización puede funcionar con una alimentación que es o bien una solución verdadera o bien una suspensión y, en el caso de una suspensión, es deseable generalmente tener un contenido de sólidos en la suspensión relativamente alto para reducir el coste de la eliminación del agua o de otro disolvente de la suspensión.- El producto del desecador por pulverización puede ser recogido o bien de modo continuo o bien intermitentemente, según pueden dictar el tamaño del lote a preparar y otras consideraciones.

CALCINACIÓN DEL PRODUCTO DESECADO POR PULVERIZACIÓN

Para obtener las propiedades óptimas del producto desecado por pulverización, es necesario someter el producto a un paso de calcinación a una temperatura del intervalo de 370 a 595°C. y preferentemente de unos 425°C. Hemos encontrado que el paso de calcinación se puede llevar a cabo convenientemente en un horno rotatorio, calentado directamente y movido mecánicamente; y, si se emplea un horno rotatorio, generalmente es necesario mantener el producto secado por pulverización a la elevada temperatura de calcinación sólo durante un breve tiempo, ésto es, del orden de unos cinco a diez minutos.- En vez de en el horno rotatorio, el producto desecado por pulverización puede

257215



ser calcinado en el reactor de lecho fluidificado en el que se va a emplear finalmente.- El último método, desde luego, puede requerir condiciones ligeramente diferentes de las empleadas en el horno rotatorio para obtener el grado apropiado de calcinación, pero no hay nada crítico ni excepcional en éstas condiciones y es por tanto, innecesario una explicación detallada de las diversas condiciones que pueden dar calcinación satisfactoria.

La realización mejor del invento está ilustrada por el siguiente ejemplo de la preparación de un catalizador de silico-fosfomolibdato de bismuto.

Se colocaron 226,5 Kg de un sol acuoso de sílice débilmente alcalino que contiene 30% de sílice en un recipiente de mezcla de acero inoxidable provisto de un mezclador eléctrico.- Después se añadieron al recipiente de mezcla 1,2 litros de ácido fosfórico y luego se añadieron al recipiente de mezcla 42,7 litros de una solución acuosa que contenía 35,7 Kg de heptamolibdato amónico.- Finalmente se añadieron al recipiente de mezcla 42,7 litros de una solución de ácido nítrico al 5% que contenía 77,5 Kg de nitrato de bismuto.- La mezcla se agitó entonces perfectamente.- Esta suspensión se bombeó después a un desecador por pulverización a la velocidad de 5,9 kg por minuto.- El desecador por pulverización era del tipo clásico de corrientes del mismo sentido y la cámara de desecación era un tambor de hormigón de 5,5 m de diámetro, con fondo plano.- Durante la operación de desecación se mantuvo una temperatura del gas entrante de unos 220°C y la temperatura del gas saliente era unos 85°C.- La suspensión se pulverizó en una rueda

257215



de agujeros perforados de 17,8 cm de diámetro que giraba a una velocidad de 5.000 r.p.m.

5 El producto desecado por pulverización se recuperó del fondo de la cámara de desecación y se trasladó luego a un horno de calcinación donde se calentó gradualmente a 425° C y se mantuvo a ésta temperatura durante diez horas.- El catalizador calcinado tenía un intervalo de tamaño de partículas de 33 a 250 micras.

10 Este producto se sometió a una prueba de resistencia al desgaste rápido que mide la resistencia física al desgaste del catalizador y se encontró que era superior a los catalizadores de la misma composición preparados por métodos clásicos.- Otros ensayos demostraron que la actividad catalítica del catalizador era
15 extraordinaria en una reacción que implicaba oxidación de hidrocarburo.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el 16 de Abril de 1959, bajo el número 806.781, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



257215

--- N O T A ---

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de ésta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º. Un procedimiento de fabricar catalizadores de silicomolibdato de bismuto y/o de silico-fosfomolibdato de bismuto, destinados a su uso en reactores de lecho fluidificado, caracterizado por preparar una suspensión o papilla de los diversos ingredientes del catalizador juntamente con nitrato amónico, someter dicha papilla que contiene nitrato amónico a una operación de secado por pulverización, con lo cual se producen partículas 20 esferoidales de tamaño pequeño relativamente uniforme, y someter dichas partículas a una temperatura elevada para calcinar el catalizador.

25 2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque dicha papilla contiene al menos 1% en peso de nitrato amónico y con preferencia 1% a 10%.

3º.- Un procedimiento según los puntos 1º ó 2º, caracterizado porque el nitrato amónico se forma in situ en la papilla.

30 4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque dicha tempera-



257215

tura elevada para efectuar la calcinación está en la gama de 370 a 595° C.

5 5º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque el secado por pulverización se lleva a cabo para producir partículas en la gama de tamaños de 5 a 250 micras.

6º.- UN PROCEDIMIENTO DE FABRICAR CATALIZADORES

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 1950

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Pedro

ENG