

PATENTE DE INVENCION  
=====

Your Case Nº 470-Spain

265588



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Perfeccionamientos en catalizadores"

*Solicitante:* SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

entidad norteamericana, domiciliada en:

2 Park Avenue, Nueva York 16 (N.Y.) EE.UU de A.

-----

Este invento se refiere a un catalizador perfeccionado y, más especialmente a un catalizador impregnado en un núcleo, para la preparación de óxido de etileno, y a un procedimiento para la obtención de óxido de etileno

5. utilizando el mencionado catalizador perfeccionado.



En la oxidación directa del etileno mediante aire, para obtener óxido de etileno, se han empleado catalizadores que contenían plata, con buen éxito, en escala comercial. Estos catalizadores, en general consisten en un soporte para los mismos provisto de un revestimiento, a su alrededor, de pequeñas partículas de plata metálica. Uno de los inconvenientes de estos catalizadores de revestimiento, es la propiedad relativamente débil de coesión de las partículas de plata, y la adherencia relativamente débil entre el revestimiento de plata y el soporte del catalizador. Durante un prolongado período de actuación, estas debilidades se manifiestan por la pérdida de una parte de la capa de plata a causa del roce, y por consiguiente, se presenta una reducción en la actividad del catalizador.

- 5.
- 10.
- 15.

Con anterioridad, se ha intentado sujetar más enérgicamente la capa de catalizador al soporte del mismo, y las pruebas han acusado una eficiencia reducida del catalizador. La impregnación del material catalizador en los poros del soporte del mismo, dá por resultado un catalizador de resistencia más elevada, en el que la pérdida de plata por roce es relativamente baja. Sin embargo, la selectividad de catalizadores impregnados, es generalmente inferior a la de catalizadores revestidos.

- 20.
- 25.

Por tanto, un objeto importante de este invento, es proporcionar un catalizador impregnado, perfeccionado, para la obtención de óxido de etileno, que presente eficiencias aproximadamente tan buenas como las de los catalizadores revestidos, o mejores aún.

- 30.



Otro objeto de este invento es proporcionar un catalizador impregnado, perfeccionado, provisto de un núcleo menos poroso que el soporte restante del catalizador.

5. Otro objeto es proporcionar un catalizador impregnado, perfeccionado, que comprenda una capa o revestimiento poroso sujeto a una superficie no-porosa en el que el material constitutivo del catalizador impregnado se distribuye prácticamente en el revestimiento poroso:

10. Otro objeto es proporcionar un procedimiento perfeccionado para obtener óxido de etileno mediante la oxidación del etileno, empleando un catalizador impregnado, perfeccionado.

15. Otros objetos, características y ventajas de este invento, resultarán evidentes de la descripción detallada siguiente de un tipo del mismo, considerada en combinación con el dibujo, en el que

20. la única figura es una vista en corte transversal de un catalizador impregnado en donde se indican las características y principios de este invento.

25. Los objetos anteriores se consiguen en este invento, utilizando como soporte del catalizador una capa o revestimiento poroso, sujeta a una superficie no-porosa, o prácticamente, impermeable para los gases. Con preferencia, el soporte del catalizador es un soporte compuesto que comprende la combinación de una estructura de núcleo relativamente no-porosa o de porosidad reducida de forma particulada, y a una capa porosa periférica de pequeñas partículas separadas, sujeta a dicho núcleo.
30. Despues de



-4- 265588

la impregnación del soporte compuesto del catalizador, el material catalizador impregnado tenderá a distribuirse en la capa porosa exterior, con una impregnación pequeña o prácticamente nula del núcleo menos poroso. Consiguientemente, un soporte compuesto de catalizador 10, con los principios de este invento acoplados, puede comprender un margen poroso o exterior 12, adecuadamente sujeto a una superficie relativamente impermeable para los gases, tal como la superficie prácticamente no-porosa 14 de una estructura de núcleo.

De acuerdo con este invento, la estructura de núcleo poroso 14, puede comprender uno o más núcleos concéntricamente dispuestos, prefiriéndose un núcleo único tal como se representa en este caso.

La estructura de núcleo 14 de este invento, comprende un material refractario de porosidad reducida, con preferencia partículas de alúmina trabadas o fundidas para obtener una gran densidad y una masa de baja porosidad dotada de una superficie prácticamente no-porosa o impermeable al gas. Pueden también usarse otros materiales tales como el carburo de silicio o la magnesia o cualquier combinación de los mismos, a condición de que el material citado sea químicamente compatible con el material catalizador. El núcleo 14 puede ser de cualquier forma adecuada, por ejemplo un núcleo de forma esférica, tal como se representa, es el preferido.

El margen exterior 12 del soporte 10 del catalizador, comprende una capa o revestimiento de



265588

- partículas de sostén, sujeta a la superficie no-porosa de la estructura 14 del núcleo. Las partículas de sostén utilizadas en el sostén o soporte del catalizador compuesto, deben ser de un material que pueda producirse en forma de partículas de tamaño fino. Al aplicarse sobre la superficie no-porosa de la estructura 14 del núcleo, no debe apelmazarse excesivamente, con objeto de proporcionar un margen exterior suficientemente poroso que permita que un gas circule rápidamente a su través. Ha de estar dotado de las propiedades adhesivas y cohesivas necesarias para comunicar una elevada resistencia mecánica al margen exterior.

Entre los materiales que proporcionan revestimientos excelentes sobre la estructura del núcleo, figuran la sílice, los silicatos, tales como la perlita, la alúmina, la magnesia y otros óxidos metálicos análogos o combinaciones de los mismos, prefiriéndose las partículas de sílice.

- Debe tenerse presente que aunque el sostén compuesto del catalizador de este invento, contiene dos o más cuerpos componentes, es completamente posible que la estructura del núcleo y el margen exterior tengan la misma composición química, aunque con propiedades físicas distintas, especialmente con respecto a la porosidad. Esto constituye una distinción con respecto al material de soporte de los catalizadores de un solo componente de la técnica anterior, dotado de características químicas y físicas, en toda su masa.

El grado de porosidad en el margen exterior, puede ser de 15 a 40% aproximadamente, con preferencia,



alrededor de 20 á 30% y preferentemente entre 25% y 30% aproximadamente. Comúnmente, en la estructura del núcleo, es conveniente una porosidad inferior a un 10%, y para el mejor funcionamiento, se prefiere una porosidad de 0%.

5. El espesor del margen exterior puede variar entre 0,8 mm. y 12,7 mm. Un espesor comprendido entre 1,59 y 6,35 mm. es conveniente, prefiriéndose el espesor comprendido entre 1,59 mm. y 3,18 mm.  

La impregnación del soporte compuesto de catalizador, dá por resultado un catalizador impregnado, perfeccionado, dotado de una distribución perfeccionada del material catalizador en el mismo. En el interior del núcleo de porosidad reducida, no existe penetración o es muy reducida. El resultado es un catalizador con núcleo impregnado, provisto de un núcleo de porosidad reducida y ligera penetración del catalizador, y un margen exterior de porosidad elevada y de gran penetración de catalizador.
- 10.
- 15.
20. Una ventaja principal derivada del empleo del soporte compuesto de catalizador de este invento es la posibilidad de emplear una cantidad inferior de material catalizador impregnado, sin sacrificar los beneficios de eficiencia o duración del catalizador. Por ejemplo, en el caso de un catalizador para la obtención de óxido de etileno, el porcentaje ponderal de contenido de plata en el catalizador con núcleo impregnado a que este invento se refiere, puede variar entre alrededor del 5% y el 15% aproximadamente, siendo preferible el comprendido entre 8% y 14%. Los rendimientos óptimos se obtienen cuando la constante con respecto a la plata
- 25.
- 30.



es del orden de 9% a 12%.

- Como antes se indicó, con preferencia, el material catalizador impregnado existente en el catalizador impregnado, debe encontrarse, prácticamente, en el margen exterior 12. Sin embargo, se obtienen resultados satisfactorios si en el núcleo 14 existe una ligera penetración de material catalizador, en cantidades de hasta el 10% del encontrado en el soporte de catalizador restante.
- 5.
10. El soporte de catalizador de este invento, puede prepararse revistiendo mediante pulverización el núcleo de baja porosidad, con material de porosidad elevada, secando y tostando. Sin embargo, si se desea, pueden emplearse otros medios adecuados de fabricación.
15. Para indicar más aún la naturaleza de este invento, figuran a continuación ejemplos de procedimientos típicos, en los que las partes y porcentajes son ponderales, salvo indicación en contrario. Debe tenerse presente que estos ejemplos figuran en relación con la preparación de óxido de etileno, para fines acuatorios solamente, y no se trata de que constituyan un límite del alcance del invento.
20. EJEMPLO - Soporte compuesto de catalizador preparado revistiendo partículas de alúmina en un núcleo de alúmina no poroso. El soporte mide 4,76 mm. del núcleo interior, 1,59 mm. del margen exterior y 7,94 mm. de diámetro exterior. Este soporte compuesto de catalizador tiene las propiedades físicas siguientes:
- 25.



Porosidad cubierta exterior 28%  
 Porosidad, estructura del núcleo 0%  
 Distribución de los poros, por tamaños, en la  
 cubierta exterior

5.	>70 micrones	0%
	60-70 "	2,4%
	50-60 "	0%
	37-50 "	2,3%
	10-37 "	2,4%
10.	3-10 "	9,5%
	2-3 "	21,4%
	1-2 "	59,6%
	0,6-1 "	2,4%
	<u>Total ..</u>	<u>100,0%</u>

15. Extensión superficial de cubierta porosa  
 por adsorción de nitrógeno < 1 m<sup>2</sup>/g.

El soporte de catalizador compuesto se im-  
 preña en una o más operaciones de impregnación, cada  
 una de las cuales comprende tres fases (1) impregnación  
 del portador en una solución acuosa de sal de plata,  
 (2) secado de las esferas tratadas, (3) activación del  
 soporte secado impregnado.

A. Impregnación:

25. Las esferas de soporte del catalizador se  
 calientan a 100°C. y luego se sumergen en una solución  
 acuosa al 55% de lactato de plata, previamente calenta-  
 da a 90°C. Después de un período de sumersión de 15 mi-  
 nutos, las esferas se secan o escurren con mezclado pe-  
 riódico durante un lapso de 15 minutos.



B. Secado:

Las esferas escurridas se colocan en una cesta de alambre de acero inoxidable y se secan durante 15-18 horas a una temperatura de 60°C.

5. C. Activación:

Las esferas secadas se colocan en un horno o estufa previamente calentado a 70°C. y se calientan lentamente -durante un período de 3 horas con un aumento de temperatura de aproximadamente 60°C. por hora- a una temperatura máxima de 250°C. y luego se conservan a esta temperatura durante una hora. Después de enfriar a 100°C., se realizan nuevos ciclos de impregnación como antes se indica, excepto que el tiempo de impregnación o empapado de las esferas en la solución de lactato de plata, se reduce a 5 minutos para las impregnaciones sucesivas.

10. El soporte compuesto de catalizador, activado e impregnado, se ensaya en condiciones idénticas, con (a) un catalizador revestido a mano, y (b) un catalizador impregnado provisto de un soporte homogéneo y poroso para el catalizador.

15. El reactor de ensayo, es un tubo de reacción de acero inoxidable de 22,1 mm. de diámetro interior y 152,4 cm. de largo, con un líquido de intercambio de calor (tetralin) que puede calentarse exteriormente con alambres electricamente caldeados. Aproximadamente, 20,32 cm. del tubo de reacción se prolongan mas allá de los extremos de la envoltura. En la parte inferior del tubo de reacción y hasta una altura prolongada, 15,24 cm. al interior de la parte de envoltura

20. 25. 30.



del mismo, se colocan esferas de soporte del catalizador de 7.94 mm. de diámetro que se cubren con una capa de material catalizador correspondiente a 75 cm. de longitud del tubo de reacción. El resto de éste, se llena con soportes de catalizador, La temperatura del reactor se eleva a 244°C. y se admite a su través una mezcla de gases, a razón de 186 litros/hora. El análisis del gas introducido es el siguiente:

5.

CO <sub>2</sub>	6,5%
Etileno	5,0%
Etano	0,5%
Oxígeno	6,0%
Nitrógeno	Resto

10.

Durante la primera hora de operación, se añaden aproximadamente, 25 partes por millón de inhibidor, cloruro de etileno, junto con el gas de alimentación. Luego, se agregan aproximadamente, 6 partes por millón de inhibidor.

15.

Se obtienen las cantidades indicadas de óxido de etileno.

T A B L A I

Actividad del catalizador impregnado con respecto al catalizador revestido:

20.

	<u>% de plata en el catalizador.</u>	<u>% de óxido de etileno</u>	<u>% de selectividad.</u>	<u>% de fragmentamiento del catalizador</u>
Catalizador revestido a mano.	14.04	0.70	70.0	0.4
25. Catalizador con núcleo, impregnado (núcleo de baja porosidad).	11.54	0.72	70.8	Despreciable
Catalizador impregnado (soporte de catalizador homogéneo de porosidad elevada)	9.89 14.83 18.05	0.19 0.51 0.19	64.5 71.4 75.9	Despreciable " "



- De los resultados anteriores se observa que el catalizador con núcleo, impregnado, a que este invento, se refiere, combina la elevada selectividad del catalizador revestido y la resistencia al frotamiento del catalizador impregnado, sin los inconvenientes inherentes de los mismos. Debe observarse que para concentraciones análogas de plata, el catalizador de núcleo impregnado de este invento, mostró una actividad apreciablemente aumentada con respecto al catalizador impregnado, provisto de un soporte de catalizador de porosidad elevada.
- 5.
- 10.

- Aunque este invento se ha descrito en relación con un catalizador de núcleo impregnado, para la preparación de óxido de etileno, debe tenerse presente que no se trata de limitar este invento al mismo. Los principios de este invento, son susceptibles de aplicación con otros catalizadores de núcleo, impregnados, para la preparación de productos distintos del óxido de etileno.
- 15.

- De la descripción anterior se observará que pueden realizarse mejoras en el resultado de los catalizadores impregnados, con un soporte compuesto, dotado de un núcleo de baja porosidad, y un margen exterior de porosidad relativamente elevada. Por la combinación de limitar la composición centesimal del material catalizador en la estructura del núcleo, a una proporción de aproximadamente 10% de la del margen exterior, y de proporcionar el espesor de este margen entre 0,79 y 12,7 mm., pueden obtenerse efectos catalíticos óptimos.
- 20.
- 25.
- 30.



Se comprenderá que sin separarse del espíritu y alcance de este invento, pueden introducirse en el mismo diversas modificaciones y variaciones.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

10. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 24 de marzo de 1.960, nº Ser. 17.430, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Perfeccionamientos en catalizadores", caracterizándose por lo siguiente:

20. 1ª - Perfeccionamientos en catalizadores, caracterizados por un soporte particulado para los mismos, que comprende un revestimiento poroso en combinación con una superficie no-porosa; el revestimiento poroso citado está sujeto a la superficie no-porosa mencionada.

25. 2ª - Perfeccionamientos, caracterizados por un soporte compuesto para los mismos, de forma particulada, que comprende un núcleo y un margen exterior en relación de yuxtaposición con aquél; el núcleo citado tiene una porosidad relativamente baja con respecto a dicho margen exterior.

30.



- 3<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizados porque el espesor del margen citado exterior, está comprendido entre 0,80 y 12,7 mm.
5. 4<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según reivindicación 2<sup>a</sup>, caracterizados porque el núcleo comprende alúmina y el margen exterior la contiene también.
10. 5<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, caracterizados por un catalizador compuesto que contiene una estructura nuclear y un margen exterior adyacente a la misma; la estructura nuclear contiene por lo menos un núcleo dotado de una porosidad relativamente baja con respecto al margen exterior mencionado.
15. 6<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, caracterizados por un soporte compuesto de catalizador que contiene una estructura nuclear y un margen exterior adyacente a la misma; la estructura nuclear está constituida por una serie de núcleos concéntricamente dispuestos, dotados de una porosidad relativamente baja con respecto al mencionado margen exterior.
20. 7<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, caracterizados por un soporte de catalizador compuesto, dotado de una estructura nuclear y de un margen exterior adyacente a la misma; la distribución de catalizador impregnado en el soporte de catalizador compuesto, se restringe prácticamente al margen exterior citado.
25. 8<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según reivindicación 7<sup>a</sup>, caracterizados porque la estructura nuclear tiene una porosidad relativamente baja con respecto al margen exterior.
30. 9<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según reivindicación



ción 8ª, caracterizados porque el espesor del margen exterior citado está comprendido entre 0,80 y 12,7 mm.

5. 10ª - Perfeccionamientos, según reivindicación 8ª, caracterizados porque la estructura nuclear está constituida por alúmina y el margen exterior está compuesto de este material.

11ª - Perfeccionamientos, según reivindicación 8ª, caracterizados porque dicha estructura nuclear contiene por lo menos un núcleo.

10. 12ª - Perfeccionamientos, según reivindicación 8ª, caracterizados porque dicha estructura nuclear contiene una serie de núcleos concéntricamente dispuestos.

15. 13ª - Perfeccionamientos, según reivindicación 7ª, caracterizados porque la composición centesimal de material catalizador en la estructura nuclear es de una proporción de hasta el 10% del que figura en el margen exterior.

20. 14ª - Perfeccionamientos, según reivindicación 13ª, caracterizados porque el material catalizador citado contiene plata.

25. 15ª - Procedimiento para la preparación de óxido de etileno caracterizado porque se oxida etileno con oxígeno molecular, a una temperatura del orden de 200°C. a 300°C., en presencia de un catalizador impregnado que comprende un soporte compuesto de catalizador dotado de una estructura nuclear y de un margen exterior adyacente a la misma; la distribución de catalizador impregnado en el soporte compuesto de catali-

30. zador, se limita prácticamente al margen exterior mencionado.



5. 16ª - Perfeccionamientos, según reivindicación 7ª, caracterizados porque el porcentaje ponderal de material catalizador en el catalizador impregnado, es de una proporción comprendida entre el 3% y el 30% aproximadamente.

17ª - Perfeccionamientos, según reivindicación 1ª, caracterizados porque el espesor del revestimiento poroso está comprendido entre 0,80 y 12,7 mm.

10. 18ª - Perfeccionamientos, según reivindicación 1ª, caracterizados porque la porosidad del mencionado revestimiento poroso está comprendida entre 15% y 40% aproximadamente.

15. 19ª - Perfeccionamientos, según reivindicación 2ª, caracterizados porque la porosidad del núcleo mencionado es inferior al 10% aproximadamente.

20ª - Perfeccionamientos en catalizadores, tal y como queda sustancialmente descrito e ilustrado en los dibujos de la presente Memoria.

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

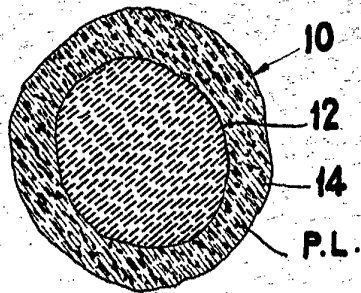
Madrid, 11 MAR. 1961

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

J. GOMEZ ARIAS Y MODESTO  
P.P.



265588



MADRID. DE 1961.  
SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

J. COMPANY, INC. MODEL

ESCALA VARIABLE.