

26 8 7 6 2

23 JUN 1961



P.- 21.362
A 55.727
Case 4014 JRH(AMS)

26 8 7 6 2

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 3 de Julio de 1961, con el número 268.762

e n

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América.

por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN
CATALIZADOR GRANULAR COMPUESTO "

Este invento se refiere a catalizadores soportados mejorados y a un procedimiento para la preparación de tales catalizadores, particularmente catalizadores para reacciones de conversión de hidrocarburos.

5 Este invento es particularmente útil para la preparación de catalizadores porosos formados (moldeados) es decir, catalizadores de forma y tamaño definidos, por ejemplo, catalizadores preparados por granulación de material pulverizado.

10 El uso de catalizadores granulados para --

268762



reacciones de conversión de hidrocarburos y las ventajas de tales catalizadores son ya conocidos.- Los gránulos que contienen alúmina activada y otros óxidos se usan frecuentemente como catalizadores para la deshidrogenación de parafinas.- Estos catalizadores pueden prepararse moliendo finamente gel de alúmina precipitado o alúmina que se encuentra en estado natural, junto con uno o más óxidos adicionales, mezclando con un aglutinante, formando gránulos y calcinando.- Los aglutinantes empleados abarcan aceite de maíz hidrogenado, aceite de cacahuete hidrogenado, grafito, y estearato de aluminio.- Estos materiales, no solamente facilitan la formación de gránulos coherentes sino que además actúan como lubricantes para el aparato de granular.- La calcinación subsiguiente se lleva a cabo usualmente bajo condiciones tales que pueden separarse de los gránulos el aglutinante y cualquier humedad residual.- Como los aglutinantes son usualmente materiales combustibles, la calcinación suele hacerse en una atmósfera oxidante para asegurar la eliminación completa del aglutinante.- La eliminación del aglutinante produce un catalizador que tiene alta porosidad.

Se preparan frecuentemente catalizadores granulados impregnando gránulos de material inerte poroso o material cataliticamente activo, que sirve como soporte, con una solución de material cataliticamente activo y evaporando el agua del mismo, algunas veces con calcinación subsiguiente para producir el catalizador acabado.- Otros métodos de producción de catalizador sólido soportado o compuesto son conocidos en la técnica.

268762



Este invento es aplicable a la preparación de catalizador por impregnación de un material soporte catalítico o no catalítico.- El invento es particularmente aplicable a la producción de un catalizador que contiene -
5 un óxido de metal catalíticamente activo soportado sobre un material vehículo poroso formado (moldeado).

Frecuentemente, es ventajoso preparar un catalizador compuesto, es decir, un catalizador que contenga óxidos metálicos mixtos, con una proporción preponderante de un material catalítico inerte o menos activo, y una proporción secundaria de un catalizador activo, promotor y análogo.- Como ejemplo específico, se impregnan frecuentemente gránulos de alúmina con una solución acuosa de una sal de cromo que luego se convierte en un óxido de cromo por calcinación.- Frecuentemente se combina uno o más de los óxidos de vanadio, columbio, tántalo, tungsteno, molibdeno, manganeso, potasio, berilio, magnesio, cinc, cadmio, calcio, estroncio y bario, con un óxido de aluminio, magnesio, hierro o análogo, para producir catalizadores particularmente adecuados para varias reacciones de conversión de hidrocarburos.- Entre las técnicas reconocidas para incorporar materiales de esta clase figuran la coprecipitación como geles mixtos o el mezclado de óxidos en polvo antes de granular, y la impregnación de los gránulos calcinados con una solución de una sal que, por tratamiento posterior, se convierte en el óxido deseado.- En catalizadores preparados por estos métodos, el componente secundario se distribuye de modo más o menos uniforme por la totalidad del componente -
10
15
20
25
30

268782



preponderante, de manera que el gránulo acabado parece ser casi homogéneo.

Hemos descubierto que, cuando el componente secundario o promotor se concentra en la superficie --
5 del gránulo de catalizador, o cerca de la misma, y la parte interna del gránulo está sustancialmente libre -- del componente secundario, se obtiene un catalizador de actividad mejor.- Hemos descubierto también un método para obtener una tal concentración del componente
10 secundario.

Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de catalizadores.- Otro objeto es proporcionar un catalizador mejorado en forma de un sólido formado que tiene --
15 una construcción porosa.- Es también un objeto del invento proporcionar un método más rápido y más económico para la impregnación de vehículos porosos con metales y óxidos metálicos catalíticos.- Otros objetos y ventajas del presente invento se deducirán de modo evidente de la descripción que sigue.
20

El invento es aplicable a la impregnación parcial o en vaina (cáscara) de materiales porosos granulados comúnmente usados como vehículos catalíticos y soportes catalíticos, particularmente materiales aluminosos de la naturaleza de la alúmina y mezclas de sílice-alúmina preparados por varios métodos conocidos, --
25 con metales catalíticos, óxidos metálicos, y mezclas de los mismos.- Entre los metales y los óxidos metálicos catalíticos se incluyen los metales y óxidos de cobre, plata, oro, berilio, magnesio, calcio, bario, es-
30

268762



troncio, cinc, cadmio, titanio, circonio, torio, esta
ño, plomo, vanadio, columbio, tántalo, cromo, molibde
no, tungsteno, uranio, maganeso, cobalto, níquel, hie
rro, paladio, rodio, iridio y platino.

5 El invento es aplicable particularmente a -
los catalizadores conocidos en la técnica como catali
zadores de hidrogenación-deshidrogenación que son meta
les y óxidos metálicos y sus mezclas, capaces de deshi
drogenar hidrocarburos e hidrogenar hidrocarburos insa
10 turados.- Frecuentemente se les conoce con el nombre
de catalizadores que afectan el enlace H-C en una molé
cula hidrocarbonada.- Estos catalizadores incluyen Ni,
Co, Fe, Pt, Pd, Rh, Mn, Cr., Mo, W, U, V, Zr, Ti, Th,
Ce, Pb, Mg, Hg, Be, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Ag, sus óxidos
15 y mezclas de sus óxidos y metales.

En la preparación de un catalizador especí
fico de acuerdo con este invento, la alúmina activa, -
obtenida por precipitación de gel de alúmina hidratada
y secado, o por otros métodos conocidos en la técnica,
20 o alúmina activa preparada como se describe en nuestra
patente Nº 2.499.675, se muele finamente, se mezcla con
un aglutinante volátil o combustible, y se le dá la --
forma de gránulos.- Los gránulos son convenientemente
cilíndricos, pero pueden tener otras formas, por ejem
25 plo esférica.- Los gránulos se calcinan entonces en una
atmósfera bajo condiciones controladas de temperatura
y tiempo de tal manera que se elimina una cantidad pre
determinada de aglutinante, tal como 10 a 85 por ciento,
o preferiblemente, 50 a 75 por ciento.- Como la combus
30 tión del aglutinante comienza en la superficie del grá-

268752



nulo y progresa hacia adentro, la interrupción de la -
combustión deja un núcleo de aglutinante en el interior
del gránulo, de manera que la parte externa del gránulo
se hace relativamente porosa y la parte interna per-
manece relativamente no porosa.- La combustión de la
5 proporción deseada del aglutinante y la eliminación de
agua residual pueden realizarse por calentamiento de -
los gránulos en un horno a través del cual se hace pa-
sar un gas que contenga oxígeno a unos 204-593°C. du-
rante un tiempo de contacto de unos 3 a 15 minutos.- -
10 En algunos casos, la combustión, una vez iniciada, se
sostiene por sí misma, y el calor de combustión tiene
que tenerse en cuenta al controlar la temperatura.- La
combustión puede detenerse interrumpiendo el flujo de
15 gas oxidante y enfriando el horno.- El procedimiento
específico usado en cualquier caso dado dependerá del
aglutinante usado, del aparato específico, y del grado
de combustión que se desee, y puede determinarse fá-
cilmente por ensayos.

20 Después de la operación de combustión, los
gránulos se impregnan con un componente secundario.- -
Un procedimiento preferido comprende tratar los gránulos
con una solución de una sal metálica que se convierte
en el componente secundario deseado por ignición.--
25 Este tratamiento puede efectuarse rociando la solución
sobre los gránulos sumergiendo los gránulos en la solu-
ción, o colocando los gránulos en la solución y evapo-
rando.- Cuando el óxido de cromo es el componente se-
cundario deseado, una solución conveniente es una solu-
30 ción acuosa de trióxido de cromo.- Otros compuestos, -



tal como nitrato crómico, pueden usarse, si se desea.- Análogamente, pueden emplearse varias soluciones de -- otras sales metálicas como se comprenderá evidentemente por los expertos en ésta técnica.- El uso de molibdato amónico es preferido como solución de impregnación cuando se prepara catalizador de tipo vaina de óxido de molibdeno, mientras que el cloruro platínico y el nitrato de plata son las soluciones preferidas impregnantes para los metales respectivos.

10 Los gránulos impregnados se queman después a 204-593°C. para eliminar agua para convertir la sal disuelta en el óxido deseado, y para eliminar sustancialmente la totalidad del aglutinante restante.- Ordinariamente es conveniente una atmósfera oxidante durante la última parte de esta ignición, por lo menos.

15 Cuando se examinan las secciones transversales de gránulos de catalizadores de óxido de cromo-alúmina preparados de acuerdo con este invento, se encuentra que los núcleos son blancos, y las partes periféricas tienen el color característico de las mezclas de óxido de cromo-alúmina.- Así, pues, parece que la solución acuosa penetra solamente a través de aquellos poros o intersticios de donde ha sido eliminado el -- aglutinante.

25 En lugar de combustión, puede utilizarse la extracción con disolvente para eliminar el aglutinante de la parte externa de los gránulos.- Entre los disolventes adecuados están: benceno, cloroformo, gasolina, éteres, tetracloruro de carbono, y otros disolventes -- de los aceites bien conocidos.- La proporción deseada

30



2087-2

del aglutinante se separa regulando el tiempo de con-
tacto de los gránulos con el disolvente.- La extrac-
ción va seguida de evaporación de disolvente residual
de los gránulos, y, finalmente, por incorporación del
5 componente secundario e ignición como se ha descrito
anteriormente.

Los dibujos proporcionan una idea más com-
pleta del invento.- Las figuras 1 a 4 representan una
fotolitografía de catalizadores reales preparados de
10 acuerdo con el invento mientras que la figura 5 es una
comparación gráfica de un catalizador obtenido por el
procedimiento del invento y catalizadores utilizados -
según las técnicas anteriores, de los mismos constitu-
yentes.- La figura 1 muestra gránulos de alúmina sin
15 impregnar, algunos de los cuales están partidos por la
mitad transversalmente, algunos longitudinalmente y --
gránulos totales cilíndricos.- Estos gránulos cilín-
dricos completos y los partidos por la mitad son alúmi-
na blanca pura y 99 + % activa.- La figura 2 muestra
20 gránulos de alúmina análogos a los de la figura 1 que
se sumergieron en solución de ácido crómico antes de la
combustión del aglutinante, se escurrieron, se secaron
y se calcinaron para convertir el compuesto de cromo -
en $Cr_2 O_3$ y expulsar el aglutinante.- La superficie ne-
25 gra delgada de los gránulos se aprecia fácilmente en
la fotografía.- La figura 3 muestra catalizadores ob-
tenidos por combustión de la porción externa del aglu-
tinante de gránulos de alúmina del tipo indicado en la
fig. 1 sometiéndolos a una calcinación en los límites
30 de 538-593°C., durante un tiempo de 3 a 15 minutos, de

268762



manera que se forme una vaina porosa alrededor de un -
núcleo de alúmina impermeable e impregnando luego la -
vainas porosa resultante con una solución de ácido cró-
mico seguido de calcinación de la vaina impregnada pa-
5 ra convertir el ácido crómico en Cr_2O_3 y expulsar el
resto del aglutinante.- Los núcleos son blancos y sin
impregnar, impregnándose la porción externa o vaina del
gránulo con Cr_2O_3 .

10 La figura 4 muestra gránulos de catalizador
obtenidos a partir de gránulos de alúmina de la Figura
1 impregnándolos enteramente hasta el centro después -
de combustión del aglutinante.- Estos gránulos están
impregnados de un modo bastante uniforme en su totali-
dad con Cr_2O_3 .

15 Los gránulos que se representan en las figu-
ras 1 a 4, inclusive, son gránulos cilíndricos de 0,31
por 0,31 cm. aumentados dos veces y media.

En la figura 5, el catalizador A está comple-
tamente impregnado y es del tipo indicado en la figura
20 4.- El catalizador B está impregnado en vaina y es -
del tipo representado en la figura 3.- El catalizador
C está impregnado en la totalidad del gránulo y contie-
ne la misma cantidad de óxido de cromo que el cataliza-
dor B.- La eficiencia de la producción de butileno se
25 muestra para los catalizadores A y B, y la actividad -
de los catalizadores A, B y C en la deshidrogenación de
butano normal a lo largo de un período de 25 días, se
indica también gráficamente.

E J E M P L O I

30 Se preparó un catalizador de deshidrogena-

268762



ción de óxido de cromo-alúmina, designado como catalizador A, por el siguiente procedimiento.

5 Se calcinaron gránulos cilíndricos de alúmina de 0,31 cm, de diámetro durante 6 horas en un horno tunel a una temperatura máxima de horno de 700°C.- El

10 aglutinante usado en la formación de los gránulos fué aceite de maíz hidrogenado, conocido comercialmente con el nombre de Sterotex, y se eliminó completamente por la calcinación.- Los gránulos calcinados se sumergieron en una solución acuosa al 30-40 por ciento de trióxido de cromo, se escurrieron, se secaron a 90-150°C, y se calcinaron a 600°C. en un horno túnel.- Se encontró en el análisis que el contenido de Cr_2O_3 del catalizador A era 10,7 por ciento en peso del catalizador.

E J E M P L O II

20 Se preparó un segundo catalizador de deshidrogenación de óxido de cromo-alúmina designado como catalizador B, por el procedimiento usado para el catalizador A, a excepción de que la primera calcinación se realizó en un horno de tubo vertical a una temperatura máxima de 593°C y un tiempo de residencia de unos 10 minutos.- Después de la primera calcinación quedó aproximadamente 25 a 50 por ciento del aglutinante.- Algunos de los gránulos de catalizador acabados estaban rotos y se encontró que tenían núcleos blancos de aproximadamente 0,15-0,23 cm. de diámetro.- Las partes periféricas tenían el color característico de las mezclas de óxido de cromo-alúmina.- Analizando el catalizador

25

30

2687



A, se encontró que el contenido de Cr_2O_3 era de 18,4 por ciento en peso del catalizador.

E J E M P L O I I I

5 Se ensayaron los catalizadores A y B del --
Ejemplo I y el II para la deshidrogenación de butano -
bajo condiciones sustancialmente idénticas.- Se preca
lentó butano normal a 593°C y se hizo pasar en contac
to con el catalizador a una velocidad espacial de 650_
10 volúmenes de butano por volúmen de catalizador por ho
ra.- El catalizador estaba contenido en tubos de 5,08
cm. de diámetro en intercambio térmico con gases calien
tes a 649°C de manera que la temperatura de conversión
fué aproximadamente 593°C . en su totalidad.- Cada uno
15 de los catalizadores se ensayó durante un periodo de -
25 días con periodos alternantes de deshidrogenación y
revivificación de catalizador de sesenta minutos cada_
uno.- El dibujo adjunto muestra la eficiencia de la -
producción de butileno y la conversión total por pasa
da de butano normal, expresadas ambas como moles por -
20 ciento, para los dos catalizadores durante el periodo_
de ensayo.- La conversión total de butano normal indi
cada sobre el dibujo representa la cantidad de butano_
normal convertido en la totalidad de los otros produc
tos, expresada como moles por ciento de la alimenta- -
25 ción de butano normal, en cada pasada sobre el catali
zador.- La eficiencia de la producción de butileno, -
según se indica en el dibujo, representa el porcentaje
de butano normal consumido, expresada en moles por --
30 ciento, que se convirtió en butilenos.

La actividad promedia del catalizador B, se

268762



según se indica por la proporción promedio de butano normal convertido durante el período de 25 días, fué de 41 por ciento, aproximadamente, mientras que la del catalizador A fué solamente de 38 por ciento, aproximadamente.- Al final de este período, la actividad del catalizador B fué por lo menos 96 por ciento de la actividad inicial, mientras que la del catalizador A fué menos de 77 por ciento de la actividad inicial correspondiente.- Además, la eficiencia de la producción de butileno (100 x butilenos producidos / butano normal - convertido) del catalizador B fué aproximadamente 4 por ciento mayor que la del catalizador A en todo el período de 25 días.

E J E M P L O I V

Se preparó otro catalizador, identificado como catalizador C, por el procedimiento usado para el catalizador A quemando la totalidad del Sterotex antes de impregnación de los gránulos.- Sin embargo, la concentración de la solución de ácido crómico se ajustó de manera que depositara el contenido de óxido de cromo del catalizador B, es decir, 18,4 por ciento en peso de Cr_2O_3 .- El catalizador C se ensayó en la deshidrogenación de butano bajo condiciones sustancialmente idénticas a las descritas en el Ejemplo III.- La actividad para el catalizador C a lo largo de un período de 25 días se muestra en la Figura 5 del dibujo y puede compararse fácilmente con los catalizadores A y B en este aspecto.- Puede verse claramente que la mayor actividad del catalizador B sobre la del catalizador A

268762



no es atribuible a la mayor cantidad de óxido de cromo en el catalizador B, puesto que el catalizador C contiene la misma cantidad de Cr_2O_3 .

E J E M P L O V

5

Se prepararon dos catalizadores constituidos por óxido de níquel depositado sobre alúmina por métodos comparables a los métodos usados en la preparación de los catalizadores A y B y se designan como catalizador D (completamente impregnado) y catalizador E (completamente impregnado o impregnado en vaina).- Estos dos catalizadores contenían la misma cantidad de óxido de níquel, es decir, 9,0 por ciento.- La solución de impregnación usada fué $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.- Después de impregnación, los catalizadores se calcinaron varias horas a $538^{\circ}C$, en una corriente de aire.

10

15

Los catalizadores D y E se redujeron luego a $343^{\circ}C$ y se ensayaron antes de exposición al aire para hidrogenación de etileno con una relación de etileno: hidrogeno 1:1 y una velocidad espacial de 10.000 volúmenes (STP) de gas total por volumen de catalizador por hora.- La amplitud de hidrogenación se midió comparando la conductividad térmica de los gases de carga y efluente en una célula de conductividad térmica previamente calibrada con mezclas conocidas de hidrógeno y etileno.- Los resultados de los ensayos se dan en la Tabla I.

20

25

E J E M P L O VI

Se prepararon dos catalizadores F y G de acuerdo con el procedimiento señalado en los Ejemplos

30



I y II con respecto a los catalizadores A y B, respectivamente y conteniendo óxido de níquel depositado sobre gránulos de óxido de cinc.- Se usaron las mismas soluciones de nitrato de níquel para impregnación que en el Ejemplo V y los gránulos impregnados calcinados contenían 9,0 por ciento en peso de óxido de níquel antes de reducción.- Estos catalizadores se ensayaron en la misma reacción bajo condiciones sustancialmente idénticas de reacción que las del Ejemplo V.- Los resultados obtenidos se dan en la Tabla I.

E J E M P L O VII

Se prepararon por los procedimientos de los Ejemplos I y II, dos catalizadores constituidos por óxido de níquel depositado sobre gránulos de sílice-alúmina designados con H e I, respectivamente, de manera que se depositó aproximadamente 9,0 por ciento en peso de óxido de níquel sobre gránulos.- Se usó la misma solución impregnante que en el procedimiento del Ejemplo V.- Los gránulos de sílice-alúmina contenían aproximadamente 90 por ciento en peso de SiO_2 y 10 por ciento de Al_2O_3 (en peso).- Los catalizadores H e I se ensayaron en el mismo procedimiento sustancialmente que se usó en el ensayo del otro catalizador de níquel y los resultados obtenidos se dan en la Tabla I.

E J E M P L O VIII

Se preparó un catalizador constituido por óxido de cobre depositado sobre gránulos de alúmina y designado catalizador J, de acuerdo con el procedimiento

26 8762



to descrito en el Ejemplo II para depositar aproximadamente 9,0 por ciento en peso de óxido de cobre en la vaina porosa de los gránulos de alúmina.- El catalizador J se redujo de la misma manera que el catalizador de óxido de níquel y se hizo un ensayo en la hidrogenación de etileno bajo las mismas condiciones de reacción utilizadas en el procedimiento usando el catalizador de níquel.- Los datos se dan en la Tabla I.

10

T A B L A I

Catalizador	Impregnación	Tiempo de reducción, horas	Ensayo de hidrogenación		
			Temp. ° C.	Tiempo min.	Hidrogenación por ciento, promedio
15 D NiO-Al ₂ O ₃	Completa	4	0	30	-1,0
NiO-Al ₂ O ₃	"	29	0	60	60,6
E NiO-Al ₂ O ₃	Incompleta	4	0	60	74,1
NiO-Al ₂ O ₃	"	5	0	60	84,3
F NiO-ZnO	Completa	5	149	30	47,5
20 G NiO-ZnO	Incompleta	5	149	30	48,8
H NiO-SiAl	Completa	6	0	30	65,7
I NiO-SiAl	Incompleta	6	0	30	80,2
J CuO-Al ₂ O ₃	Incompleta	7	204.	30	45,0

Por los datos que se dan en la Tabla I, se ve que los catalizadores E, G e. I que tienen el constituyente catalizador activo depositado solamente en la vaina porosa de los gránulos, son más activos en la hidrogenación de etileno que los catalizadores D, F y H en los que se deposita una cantidad igual de catalizador activo de modo bastante uniforme en todo el gránulo.

30

268702



Se sobrentenderá que el constituyente activo de los catalizadores en los ensayos hechos en la hidrogenación de etileno es níquel metálico y no el óxido de níquel producido por la calcinación de los gránulos después de impregnación.- Teniendo esto presente, puede verse que el método del invento ofrece una ventaja, además de la mayor actividad, es decir, un periodo de tiempo mucho menor de reducción requerido para activar el catalizador de níquel según se indica en la Tabla I

5

10 El catalizador E en dos ensayos separados se redujo 4 y 5 horas, respectivamente, y acusó un porcentaje promedio de hidrogenación de 74,1 y 84,3, respectivamente. Cuando el catalizador D, obtenido por impregnación completa, se redujo durante 4 horas, a la misma temperatura, la actividad del catalizador resultante fué despreciable, mientras que, después de reducción durante 29 horas, a la temperatura de reducción común de 343°C, - la actividad fué solamente 60,6 por ciento del promedio de hidrogenación.

15

20 Los ejemplos ilustran también claramente -- otra ventaja del invento además de las ya explicadas. Esta ventaja reside en el más corto tiempo de calcinación requerido antes de la operación de impregnación.- Mientras se necesita un tiempo de calcinación de solamente 3 a 15 minutos antes de la operación de impregnación por este procedimiento específico, se necesita un tiempo de calcinación mucho mayor por los procedimientos conocidos antes de ahora en ésta técnica, por los cuales se impregna completamente un gránulo de alumina porosa.- La porción restante del aglutinante no

25

30

268708



quemado en la calcinación inicial se elimina durante la calcinación que sigue a la impregnación por medio de la cual el compuesto metálico de la vaina del gránulo se convierte en óxido.- Generalmente, no se requiere tiempo adicional para la eliminación del aglutinante durante esta segunda calcinación y, por tanto, se consigue un ahorro considerable de tiempo de calcinación.

Aunque el cobre sobre catalizador de alúmina fué menos activo para la hidrogenación de etileno que el níquel sobre catalizador de alúmina, la diferencia es inherente a los metales mismos y no es atribuible al método usado en la preparación del catalizador.- Hay otras reacciones en las que un catalizador de cobre depositado sobre un soporte poroso es un catalizador superior.

El óxido de níquel per se es también un catalizador excelente en una variedad de reacciones y -- particularmente en la polimerización de olefinas alifáticas normalmente gaseosas a polímeros olefínicos alifáticos de mayor peso molecular. - El óxido de níquel depositado sobre sílice alúmina y activado en los límites de temperatura de 204-371°C. en una atmósfera oxidante, es un catalizador extraordinario para polimerizaciones tales como las que se han descrito en la solicitud americana, número de serie 599.536, depositada el 15 de Junio de 1945.

Ha de sobrentenderse que la temperatura de reducción de 343°C. usada en los ejemplos no es una limitación del procedimiento, puesto que puede utili-



zarse cualquier temperatura reductora efectiva para --
efectuar la reducci3n de la totalidad o parte del 3xi-
do met3lico de la composici3n.- La temperatura especí-
fica que ha de usarse en cualquier reducci3n depende -
5 del 3xido met3lico particular que se est3 reduciendo, y
tambi3n del ambiente reductor que es usualmente hidr3-
geno pero que puede estar formado tambi3n por otros ga-
ses reductores.

La preparaci3n de catalizadores de n3quel y
10 3xido de n3quel descrita en los ejemplos puede aplicar-
se a la preparaci3n de otros catalizadores de metal y
3xido met3lico y particularmente a los metales del gru-
po VIII.- El cobalto y el 3xido de cobalto son frecuen-
temente los equivalentes sustanciales de los cataliza-
15 dores de n3quel y 3xido de n3quel.- Nuestro m3todo de
preparaci3n de catalizadores puede aplicarse tambi3n a
la preparaci3n de catalizadores de metales nobles y sus
3xidos cuando tales 3xidos son estables y 3tiles como
catalizadores.- La plata, el oro, el platino y el pala-
20 dio son catalizadores particularmente econ3micos y efec-
tivos cuando se preparan por el m3todo del invento, en
comparaci3n con estos metales cuando se depositan sobre
soportes impermeables o no porosos, asi como cuando se
depositan sobre soportes porosos en la totalidad de la
25 part3cula de soporte.- La pr3ctica usual en la prepa-
raci3n y uso de catalizadores de 3ste tipo cuando el -
metal es valioso y car3 es depositarlo a partir de una
soluci3n de su sal sobre un soporte no poroso en forma
de part3culas para retener el metal en la superficie -
30 del soporte donde es f3cilmente asequible a los reaccio-

26 8 7 6 2



5 nantes y recuperable del catalizador agotado sin pérdi-
das indebidas, cuyas dos condiciones no se obtienen en
un catalizador de este tipo depositado en los poros de
un soporte poroso en la totalidad de su masa.- Exten-
diendo estos metales sobre soportes porosos que tengan
un núcleo no poroso durante la impregnación, como se ob-
tiene en nuestro método de preparación de catalizado-
res, la superficie disponible del metal catalítico se
multiplica muchas veces para una partícula de soporte
10 de tamaño dado y el metal es también fácilmente dispo-
nible para contacto con los reaccionantes y recupera-
ble a partir del catalizador desactivado para reacción
en la preparación del catalizador o para alguna otra -
aplicación.- El espesor de la vaina porosa formada du-
15 rante la combustión parcial del aglutinante de los grá-
nulos puede regularse fácilmente de manera que se colo-
que el metal u óxido metálico catalítico todo lo próxi-
mo a la superficie del gránulo que sea conveniente.- -
La vaina así formada debe ser relativamente delgada o
20 pequeña con respecto al diámetro del gránulo cuando se
preparan catalizadores de éste tipo en los que el cos-
te del metal catalítico es extraordinariamente alto.

Los detalles ilustrativos explicados aquí -
no imponen limitaciones innecesarias sobre el invento,
25 cuyo alcance se explica en las reivindicaciones.

26 8762



- N O T A -

5 Los puntos de invención propia, no nueva, -
pero no establecida, practicada ni divulgada en España,
que se presentan para que sean objeto de ésta solicitud
de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los si-
guientes:

10 1º.- Un procedimiento para la fabricación
de un catalizador compuesto y en gránulos de alúmina y
óxido de cromo, que comprende mezclar alúmina en partí-
culas con un aglutinante combustible, dar a la mezcla
resultante forma de gránulos, eliminar por combustión
15 desde el 50 al 75% del aglutinante desde los gránulos,
de manera que se forme una envolvente porosa en torno
de un núcleo relativamente impenetrable en cada gránu-
lo, impregnar la envolvente porosa resultante de los -
gránulos con una solución acuosa de un compuesto de --
cromo que se convierta en Cr_2O_3 al calentar, y calen-
20 tar los gránulos impregnados resultantes a una tempera-
tura elevada en atmósfera oxidante durante un periodo
de tiempo suficiente para convertir dicho compuesto de
cromo en Cr_2O_3 y eliminar por calcinación la parte res-
tante del aglutinante.

25 2º.- Un procedimiento según se define en -
el punto 1º, en el cual el compuesto de cromo es trió-
xido de cromo.

3º.- Un procedimiento según el punto 1º, -
en el cual el compuesto de cromo es nitrato crómico.

30 4º.- Un procedimiento para la fabricación
de un catalizador compuesto que comprende alúmina como

23 3762



componente principal y un compuesto de cromo, según el cual se mezcla alúmina en polvo con un aglutinante combustible, se da a la mezcla resultante forma de gránulos compactos, se calientan los gránulos a una temperatura de 204 a 593°C. durante un periodo de tiempo suficiente para eliminar por combustión desde 50 a 75% aproximadamente del aglutinante, se impregna la parte porosa resultante de dichos gránulos con una sal de cromo, y se convierte dicha sal de cromo en una forma catalíticamente activa.

59.- Un procedimiento para la fabricación de un catalizador compuesto de óxido metálico que comprende alúmina como componente principal y un óxido de cromo, que comprende mezclar alúmina en polvo con un aglutinante combustible, dar a la mezcla resultante la forma de gránulos, calentar los gránulos resultantes a una temperatura dentro de la gama de unos 204 a unos 593°C. durante un periodo de tiempo suficiente para eliminar por combustión del 50 al 75% aproximadamente de dicho aglutinante, impregnar la envolvente porosa resultante de dichos gránulos con una solución acuosa de una sal de cromo y calentar los gránulos impregnados a una temperatura dentro de la gama de unos 204 a unos 593°C. durante un periodo de tiempo suficiente para convertir dicha sal de cromo en un óxido de cromo y para efectuar la eliminación sustancialmente completa de la parte restante del aglutinante.

60.- El procedimiento del punto 59, en el cual el aglutinante es un aceite.

70.- Un procedimiento para la fabricación

26 8762



de un catalizador compuesto granular de alúmina-óxido de cromo, que comprende mezclar alúmina en partículas con un aglutinante combustible, dar a la mezcla resultante la forma de gránulos, eliminar del 15 al 85% --
5 del aglutinante de los gránulos por combustión, de modo que se forme una envolvente porosa en torno de un núcleo relativamente impenetrable en cada gránulo, impregnar la envolvente porosa resultante de los gránulos con una solución acuosa de un compuesto de cromo, que se convierta en Cr_2O_3 al calentar, y calentar los
10 gránulos impregnados resultantes a una temperatura elevada en una atmósfera oxidante durante un periodo de tiempo suficiente para convertir dicho compuesto de cromo en Cr_2O_3 y eliminar por combustión la parte restante del aglutinante.
15

82.- Un procedimiento para la fabricación de un catalizador compuesto granular de alúmina-óxido metálico, que comprende mezclar alúmina en partículas con un aglutinante combustible, dar a la mezcla resultante la forma de gránulos, eliminar del 15 al 85% en
20 peso del aglutinante de los gránulos por combustión, de manera que se forme una envolvente porosa que rodea a un núcleo relativamente impenetrable en cada gránulo, impregnar la envolvente porosa de los gránulos con una solución acuosa de un compuesto metálico
25 convertido en óxido por calcinación y calcinar los gránulos impregnados resultantes a una temperatura elevada durante un periodo de tiempo para convertir dicho compuesto metálico en un óxido de este y quemar
30 la parte restante del aglutinante.

208762



5 9º.- El procedimiento del punto 8º, en el cual el óxido metálico es fácilmente reducible al metal y en el cual los gránulos se calientan en una atmósfera reductora a una temperatura elevada para convertir por lo menos una solución del óxido metálico en metal.

10º.- El procedimiento del punto 8º, en el cual el compuesto metálico impregnante es un compuesto de molibdeno.

10 11º.- El procedimiento del punto 8º, en el cual el compuesto metálico impregnante es un compuesto de vanadio.

12º.- El procedimiento del punto 8º, en el cual el compuesto metálico impregnante es un compuesto de cobre.

15 13º.- El procedimiento del punto 8º, en el cual el compuesto metálico impregnante es un compuesto de níquel.

20 14º.- Un procedimiento para la fabricación de un vehículo o soporte granular compuesto que contiene alúmina impregnado con un catalizador de óxido metálico, que comprende granular un vehículo que contiene alúmina con un aglutinante combustible, quemar del 15 al 85% del aglutinante de los gránulos para formar una envolvente porosa alrededor del núcleo relativamente impermeable en cada gránulo, impregnar la envolvente porosa resultante de los gránulos con una solución acuosa de un compuesto metálico convertido en el óxido por calcinación y calcinar los gránulos con la envolvente impregnada a una elevada temperatura durante un periodo de tiempo suficiente para convertir el compues

25

30



203102

to metálico en un óxido y quemar la parte restante del aglutinante.-

152.- El procedimiento del punto 142, en el cual el vehículo consiste principalmente en sílice y alúmina.

162.- El procedimiento del punto 152, en el cual el compuesto metálico es un compuesto de níquel.

172.- El procedimiento del punto 162, en el cual el óxido de níquel se calienta en un ambiente reductor para reducir una parte mayor del óxido de níquel a níquel metálico.

182.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN CATALIZADOR GRANULAR COMPUESTO.

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

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 28 de Mayo de 1951

P. A. J.

Attestado en el Registro

268762

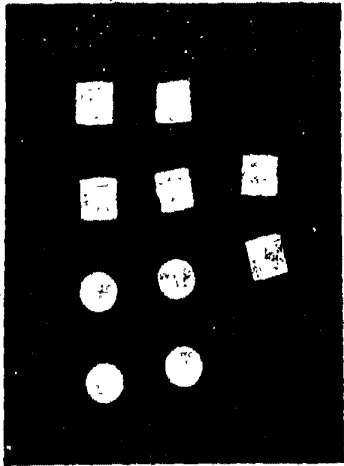


FIG. 1.



FIG. 2.

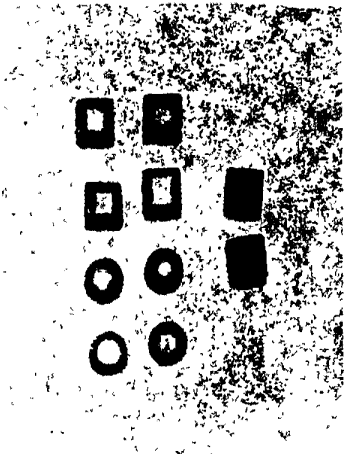


FIG. 3.

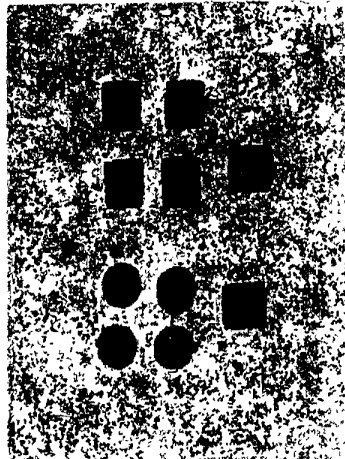


FIG. 4.

Alberto de Erzurum
Esp. Prof.

268762

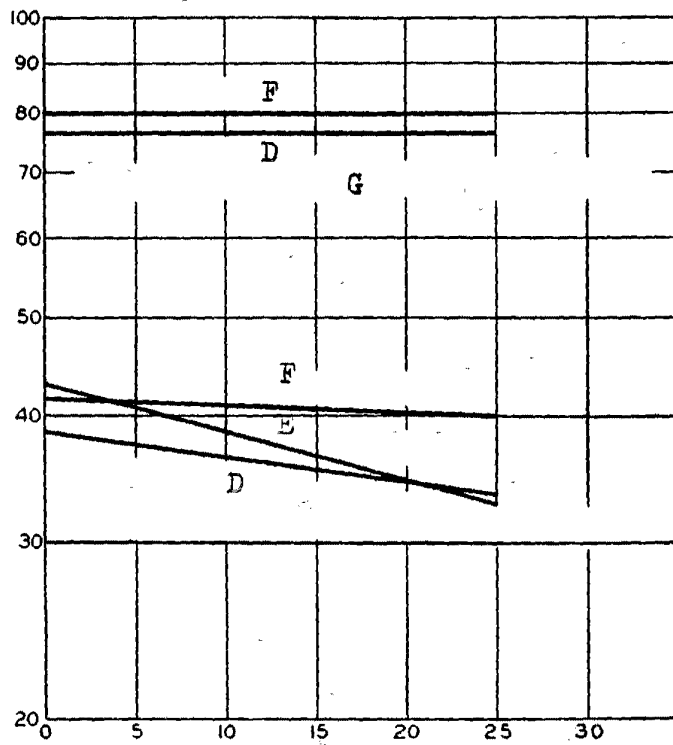


FIG. 5.

Alberto de Lencastre
F. C. S.