

EX-I
10646/ga



301770

PATENTE DE INVENCION
=====

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

EDISON SETTORE CHIMICO S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Foro
Bonaparte 31, MILAN, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN
CATALIZADOR".

=====

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia
Nº 13838/63 de fecha 3 julio 1963.

301770

30 JUL



MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sistemas catalíticos, y más especialmente a un procedimiento para la preparación de sistemas catalíticos en los cuales se depositan compuestos metálicos sobre substancias sólidas conteniendo compuestos de silicio y se refiere además a los sistemas catalíticos así obtenidos.

10. Es conocido que en muchos procesos químicos se emplean algunos sistemas catalíticos que están constituidos por portadores, generalmente sílice, sílice-alúmina o silicatos, sobre los cuales se han depositado óxidos metálicos. - - -

15. La preparación técnica de dichos sistemas catalíticos consiste generalmente en impregnar el portador con soluciones generalmente acuosas de óxidos metálicos o sales metálicas fácilmente convertibles en óxidos mediante calor, separar a continuación el solvente por evaporación y luego calentar a fin de convertir las sales metálicas en óxidos.

20. Hay que notar ante todo que el método de deposición de óxidos sobre portadores conduce a una distribución de los óxidos sobre la superficie del portador que es homogénea sólo estadísticamente, en el sentido de que permite suponer que en algunos puntos del portador tiene lugar una acumula-

301770

30 JUL



ción de óxido mientras que en otros puntos éste falta, cuando sería muy deseable conseguir sistemas catalíticos que mostrasen una distribución superficial de los óxidos que fuese homogénea en un sentido absoluto, es decir pose-

5. yendo una capa homogénea de óxido depositada sobre la superficie del portador, teniendo dicha capa preferentemente un espesor del orden molecular. - - - - -

Además, los métodos conocidos para preparar dichos sistemas catalíticos generalmente prevén un largo período

10. de calentamiento de la masa catalítica ya impregnada, siendo necesario dicho calentamiento a fin de provocar la evaporación del agua y la conversión del compuesto metálico en óxidos. - - - - -

Durante dicho calentamiento el compuesto metálico

15. puede quedar sometido a transformaciones no deseadas ni útiles por lo que se refiere a la subsiguiente utilización del catalizador. El portador puede quedar sometido también durante la impregnación y el calentamiento a modificaciones estructurales no deseadas. - - - - -

Otro método conocido para preparar sistemas catalíticos del tipo arriba mencionado consiste en el molido del compuesto metálico y la mezcla portadora. Dicho procedimiento aun cuando evita los inconvenientes originados por la presencia del agua, no asegura la absoluta homogeneidad de las partículas de óxido sobre la superficie

25. del portador. - - - - -

Según la presente invención, se obtienen sistemas

301770



catalíticos conteniendo óxidos de cromo haciendo reaccionar compuestos de cromo conteniendo fluor con materiales sólidos conteniendo compuestos de silicio y particularmente dióxido de silicio. - - - - -

- 5. Al operar de acuerdo con el procedimiento según la presente invención tiene lugar una reacción entre el compuesto de cromo conteniendo flúor y el dióxido de silicio para formar tetrafluoruro de silicio volátil y óxidos de cromo que son depositados de este modo sobre la superficie
- 10. del material que contiene el compuesto de silicio. - - - -

- 15. El procedimiento objeto de la presente invención consiste substancialmente en poner en contacto un compuesto fluorado de un metal juntamente con sustancias sólidas que contienen óxido de silicio de tal modo que se dé lugar a una composición sólida que lleve sobre su superficie moléculas conteniendo el metal, así como tetrafluoruro de silicio que, debido a su volatilidad, puede ser fácilmente separado. De este modo, los óxidos metálicos se aplican inmediatamente sobre una superficie nueva, creada a causa de la
- 20. reacción, dando lugar a centros activos particularmente eficientes. - - - - -

- 25. Según una teoría que no restringe el alcance de la presente invención, sobre la superficie del material conteniendo dióxido de silicio se forma una capa homogénea de óxido del metal con lo cual se impide localmente la continuación de la reacción de modo que al final del proceso el dióxido de silicio demuestra estar recubierto casi sin una capa molecular de dióxido metálico. - - - - -

301770

30 J



Se consiguen unos resultados tales, que son particularmente provechosos debido a la facilidad de operación y sorprendentes por el tipo de distribución superficial del óxido de cromo así como por la efectividad de los sis-

- 5. temas catalíticos conseguidos, al operar con un fluoruro volátil de un compuesto de cromo, por ejemplo el fluoruro de cromilo (CrO_2F_2), que reacciona con la sílice según la ecuación



- 10. En este caso en realidad se puede conseguir muy fácilmente un contacto íntimo entre el fluoruro de cromilo gaseoso y el material sólido conteniendo dióxido de silicio. Además, debido a la buena reactividad del fluoruro de cromilo, la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas considerablemente bajas por ejemplo cerca de la temperatura ambiente. Además el cromo se deposita sobre el portador sólido conteniendo ya el dióxido de silicio bajo la forma de trióxido y no se requiere ningún tratamiento térmico específico del sistema catalítico ya formado, evi-
- 15. tando así las consecuencias perjudiciales que se puedan derivar de él. - - - - -
- 20.

Es evidente que se pueden alcanzar resultados similares cuando se lleva a cabo la reacción con el compuesto de cromo en fase líquida, por ejemplo bajo la forma de

- 25. solución en solventes adecuados, como 1, 1,2 trifluo-tricloro-etano, nitrobenceno, fluoformo, tetrafluoruro de carbono.

Para las finalidades de la invención es indiferente



301770

30 JUN

que los compuestos fluorados de cromo reaccionen directamente con SiO_2 ó con grupos hidroxilos, lo cual siempre ocurre en la propia sílice, con la cual puede reaccionar de una manera distinta de la descrita más arriba, pero que

5. conduce finalmente al mismo resultado. - - - - -

Cuando se ha operado con compuestos volátiles de cromo conteniendo fluor, como fluoruro de cromilo, se ha podido comprobar que la cantidad de fluoruro de cromilo, que reacciona con un material sólido conteniendo dióxido de silicio caracterizado por determinados valores de área superficial, alcanza un valor máximo; este máximo corresponde probablemente a un recubrimiento superficial casi completo con una capa de trióxido de cromo del orden molecular. - -

10.

Los sistemas catalíticos preparados según el procedimiento de la presente invención, ofrecen, en comparación con los sistemas catalíticos preparados por los métodos conocidos hasta la fecha, la ventaja de que pueden obtenerse con el contenido deseado de metal, al propio tiempo que son más fácilmente reproducibles. Muestran además una mayor regularidad de comportamiento con respecto a los tratamientos térmicos, según se puede comprobar con mediciones magnetoquímicas y analíticas. Dicha regularidad demuestra ser especialmente útil cuando se desea obtener por tratamientos térmicos relaciones particulares de niveles de valencia del metal en

15.

20.

25.

los compuestos depositados y/o interacciones particulares de los compuestos metálicos depositados en el portador. -

Los sistemas catalíticos preparados según el pro-

301770

30 JUN



30 g de sílice-alúmina (de Davison Co.) conteniendo 75% de sílice y 25% de alúmina. Se hizo pasar por todo el equipo una corriente de gas inerte suficiente para mantener flúido el lecho de sílice-alúmina. - - - - -

5. Simultáneamente con la corriente de gas inerte se dió entrada en el primer reactor a una corriente de fluoruro de hidrógeno del caudal de 40 ml/minuto durante un tiempo suficiente para convertir todo el anhídrido crómico en fluoruro de cromilo. - - - - -

10. La mezcla gaseosa evacuada del primer reactor pasó a unas columnas de absorción en las cuales fué liberada de impurezas y pasó finalmente al segundo reactor donde estuvo íntimamente en contacto con la sílice-alúmina en él contenida. Después de consumir todo el anhídrido crómico del primer reactor se paró el suministro de fluoruro de hidrógeno.

15. Después de dicho tratamiento, se comprobó que la sílice-alúmina contenía 2.89% de cromo. - - - - -

EJEMPLO 2

20. El equipo empleado consistía en un primer reactor conteniendo fluoruro de cromilo y enfriado a 0°C, conectado con un segundo reactor apto para operar de acuerdo con la técnica de lecho flúido y conteniendo sílice-alúmina (de Davison Co.) con 87% de sílice y 13% de alúmina. - - - - -

25. La temperatura del segundo reactor fué elevada, por medio de un sistema de calentamiento adecuado, a 150°C. -

Se introdujo una corriente de aire seco en el pri-

30 JUL



301770

mer reactor para provocar la evaporación parcial del fluoruro de cromilo, pasando luego al segundo reactor en el cual se dejó reaccionar al fluoruro de cromilo arrastrado con sílice-alúmina. La corriente de aire fué mantenida

5. hasta la aparición en la salida del segundo reactor de copiosos vapores rojo oscuro de fluoruro de cromilo. Esto mostraba que la reacción entre sílice-alúmina y fluoruro de cromilo se había prácticamente completado. - - - - -

10. Después de dicho tratamiento, se comprobó que la sílice-alúmina contenía 3.4% de cromo en peso. - - - - -

EJEMPLO 3

15. En 150 ml de una solución al 2.23% en peso de fluoruro de cromilo en 1,1,2 trifluo-tricloro-etano, se introdujeron 50 g de sílice-alúmina comercial (de la Ketjen Co.) conteniendo 87% de sílice y 13% de alúmina.

Se agitó todo ello a temperatura ambiente durante una hora; el solvente fué luego separado por calentamiento. - - - - -

20. Se obtuvo un catalizador que contenía 1.11% de cromo en peso con respecto a la sílice-alúmina. - - - - -

EJEMPLO 4

25. Operando como en el ejemplo 1, pero introduciendo en el segundo reactor 150 ml de sílice, en vez de sílice-alúmina, se obtuvo un catalizador que contenía 1.20% en peso de cromo. - - - - -

EJEMPLO 5

Operando como en el ejemplo 1, pero introduciendo

301770



en el segundo reactor 20 g de bentonita en vez de sílice-alúmina, se obtuvo un catalizador que contenía 1.25% en peso de cromo. - - - - -

EJEMPLO 6

- 5. Se empleó el mismo equipo descrito en el ejemplo 1; el primer reactor contenía 10 g de anhídrido crómico puro y el segundo reactor 50 g de sílice-alúmina comercial (de la Ketjen Co.) conteniendo 87% en peso de sílice y 13% en peso de alúmina, operando como en el ejemplo 1 durante dos horas; se obtuvo un catalizador conteniendo 4.33% en peso de cromo y 0.45% en peso de flúor. - - - - -

EJEMPLO 7

- 15. En el mismo equipo descrito en el ejemplo 1, en que se suprimieron las dos columnas de purificación del fluoruro de cromilo, se trataron 5 g de anhídrido crómico puro con una corriente de HF y N₂. El gas de salida del primer reactor fué conducido directamente al segundo reactor conteniendo 50 g de sílice-alúmina (de Ketjen Co.) conteniendo 87% en peso de sílice y 13% en peso de alúmina. - -

- 20. Después de una hora, se obtuvo un catalizador conteniendo 2.93% en peso de cromo y 15% en peso de flúor. -

- 25. Habiendo descrito convenientemente la invención se hace constar que el objeto de la presente invención es el que se reivindica en la primera de las reivindicaciones siguientes, ya sea considerada aisladamente, ya sea considerada junto con una o varias de las reivindicaciones restantes en sus combinaciones técnicamente posibles. - - - - -

301770

30 JUL



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Procedimiento para la preparación de un catalizador esencialmente constituido por compuestos de cromo depositados sobre un portador conteniendo compuestos de silicio, caracterizado porque se lleva a cabo la deposición de los compuestos de cromo sobre dicho portador por medio de la reacción química entre por lo menos un compuesto de cromo conteniendo flúor y un material adecuado como portador conteniendo por lo menos un compuesto de silicio. - - - - -

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque dicha reacción química se lleva a cabo empleando un compuesto de cromo en fase gaseosa. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha reacción química se lleva a cabo empleando un compuesto de cromo en fase líquida, ocasionalmente en solución. - - - - -

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicha solución del compuesto de cromo está en un solvente seleccionado entre el grupo formado por 1,1,2 trifluo-tricloro-etano, nitrobenceno, fluoformo y tetrafluoruro de carbono. - - - - -

30. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de cromo es fluoruro de cromilo. - - - - -



301770

30 JUL

6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se deja reaccionar el fluoruro de cromilo con dióxido de silicio. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se deja reaccionar el fluoruro de cromilo con un portador hecho de dióxido de silicio mezclado con otros compuestos, preferentemente con óxido de aluminio. - - - - -

10. 8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 30 JUL 1964

P.A.

M. CURELL SUÑOL

MTS.