

361948

PATENTE DE INVENCIÓN

US. Ser. 694.413

361948



Memoria Descriptiva

sobre:

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B</u> <u>01</u>
SUBCLASE <u>J</u>

"Procedimiento para la preparación de un catalizador metálico sustentado sobre un soporte sólido".

Solicitante STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 910 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, 60680, EE. UU. de A.

Extracto del descubrimiento

Los catalizadores de paladio metálico sobre soporte sólido se activan y/o reactivan mediante tratamiento con cloro a una temperatura inferior al punto de volatilización del cloruro

5.



- de paladio, seguido por reducción del cloruro de paladio de nuevo a paladio metálico. La temperatura de reducción es inferior a 540°C para proporcionar cristalito de paladio con un área superficial de
5. $0,6 \text{ m}^2/\text{gr}$ o más.

Principios fundamentales del invento

- Desde hace mucho tiempo se ha sabido que el paladio metálico sobre soporte sólido es útil para catalizar las conversiones de hidrocarburo por reducción con gas hidrógeno, deshidrogenación, como son el cracking y el reformado. Se ha descubierto en nuestros laboratorios que el paladio metálico sobre soporte sólido es especialmente útil para la purificación de ácidos policarboxílicos aromáticos, contaminados con precursores de ácido carboxílico aromático formil-sustituído de dichos ácidos policarboxílicos y otras impurezas reducibles que contienen oxígeno, en donde soluciones del ácido policarboxílico aromático impuro, especialmente en disolventes polares, preferiblemente en agua, se tratan con hidrógeno molecular. Mis colaboradores y yo hemos descubierto que la reducción catalítica mediante paladio metálico sobre soporte sólido se ve afectada por el tamaño del cristalito de paladio soportado. El área superficial conveniente del cristalito es de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ o mayor. Con un área superficial del cristalito de paladio inferior a $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, el paladio metálico sobre soporte sólido no ejerce la misma actividad catalítica, sino que esta actividad es
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- excepcionalmente baja y carente de atractivo para su

28 DIC.



5. uso industrial por esta misma razón, porque la relación en peso del material sometido a tratamiento respecto al catalizador es demasiado baja y porque el catalizador se desactiva muy rápidamente. Con un área superficial del cristalito de paladio de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ o mayor, la actividad catalítica es relativamente elevada, la vida catalítica es relativamente larga y se pueden conseguir elevadas proporciones en peso de material sometido a tratamiento.

10. Asimismo, fué descubierto que la temperatura del desarrollo incipiente del cristalito de paladio es realmente de unos 200°C en lugar de la temperatura calculada de 900°C (regla de Tamman). Hemos descubierto también que el desarrollo del cristalito es apropiadamente lento dentro de la escala de temperaturas de 200 a 540°C , de modo que el área superficial crítica del cristalito de paladio de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ o mayor podría utilizarse eficazmente y resultar más atractiva desde un punto de vista comercial

15. que el paladio metálico sobre soporte con un tamaño de cristalito inferior a $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo, un área superficial de $0,1$ a $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

20. En general se ha sabido que los catalizadores de paladio metálico sobre soporte sólido pueden prepararse depositando una forma reductible de paladio sobre un soporte sólido en forma de esferas, nódulos, gránulos, copos o escamas, polvo, tela metálica o filamentos, y sometiendo el soporte recubierto a reducción en una atmósfera de hidrógeno. No obstante, antes de nuestro descubrimiento del área super-

25. 30.

28 DIC. 1958

ficial crítica del cristalito de paladio y de la temperatura del desarrollo incipiente del cristalito, no existía necesidad o razón alguna para realizar la reducción de paladio reducible soportado a ningún grado de temperatura particular, ni se sabía como convertir el cristalito de paladio de área superficial pequeña en cristalito de paladio de gran área superficial o cómo reactivar los catalizadores de paladio metálico sobre soporte sólido térmicamente desactivados para alcanzar la elevada actividad representada por la forma de actividad del área superficial crítica.

El presente invento ofrece el avance técnico anteriormente deficiente, pero que había sido deseado desde un punto de vista comercial con relación a la preparación de paladio metálico sobre soporte sólido muy activo o reactivado.

Resumen del Invento

Hemos descubierto que los catalizadores de paladio metálico sobre soporte sólido, de gran actividad y larga vida catalítica, se obtienen sometiendo cloruro de paladio metálico sobre soporte sólido a reducción, en una atmósfera de hidrógeno, a una temperatura por debajo de la temperatura de volatilización del cloruro de paladio, o sea, inferior a unos 540°C, convenientemente 455°C y preferiblemente 250°C. Esta técnica aplicada a temperaturas de reducción inferiores a unos 540°C, convenientemente inferiores a unos 455°C y preferiblemente inferiores a unos 260°C, produce el paladio metáli-



28 DIC. 1968

5. co sobre soporte sólido con un área de superficie del cristalito superior a $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta técnica se emplea con ventaja en la preparación completa de paladio metálico sobre soporte sólido, en la conversión de paladio metálico sobre soporte sólido ya preparado con un área superficial del cristalito inferior a $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ y en la reactivación de paladio metálico sobre soporte sólido térmicamente desactivado.

10. Para la preparación completa de paladio metálico sobre soporte sólido, la forma de soporte sólido se recubre o impregna superficialmente con cloruro de paladio mezclando, impregnando, empapando o rociando dicho sólido con una solución acuosa o pasta de cloruro de paladio. El soporte recubierto o impregnado se seca y después se somete a

15. reducción en atmósfera de hidrógeno por separado o in situ (v.g., en la zona catalítica donde haya de utilizarse finalmente el catalizador) a una temperatura inferior a 540°C , por ejemplo, convenientemente

20. dentro de los límites de 100 a 540°C , mejor aún entre 100 y 455°C y preferiblemente entre 150 y 260°C , hasta que el cloruro de paladio se ha convertido a paladio metálico.

25. Para obtener los beneficios de la técnica de este invento con paladio metálico sobre soporte sólido ya preparado con un área superficial del cristalito de paladio inferior a $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, v.g., $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ o aún menor, o con paladio sobre soporte sólido térmicamente desactivado, estos catalizadores

30. sólidos de paladio metálico sobre soporte sólido se

tratan con cloro molecular o con un cloruro que convierta el paladio metálico en su cloruro a una temperatura inferior a la temperatura de volatilidad del cloruro de paladio. El cloruro de paladio sobre soporte sólido resultante se somete a reducción en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura inferior a 540°C, convenientemente dentro de los límites de 100 a 455°C y preferiblemente entre 150 y 250°C, hasta que el cloruro de paladio se ha convertido en paladio metálico.

El término "térmicamente desactivado" se utiliza con relación al catalizador de paladio metálico sobre soporte sólido para distinguirlo del paladio metálico sobre soporte sólido desactivado principalmente por contaminantes químicos.

Por ejemplo, el paladio metálico sobre soporte sólido utilizado en las purificaciones descritas anteriormente por tratamiento con hidrógeno de una solución de ácidos policarboxílicos aromáticos, el catalizador puede quedar desactivado por la acción del cobre, azufre y otros desactivantes químicos. Asimismo, aquellas purificaciones llevadas a cabo en ausencia de cobre, azufre y otros desactivantes químicos también harán más lenta y/o detendrán virtualmente la reducción de impurezas por el uso prolongado del catalizador en el orden de 250 a 475°C, a causa del desarrollo del cristalito de paladio hasta el punto en que el 50% o más del metal de paladio sobre soporte tiene cristalitos con un área superficial inferior a 0,6 m²/g. Esta desactivación



por efecto térmico sobre el tamaño del cristalito desactiva térmicamente el paladio metálico sobre soporte sólido.

5. Cuando ha tenido lugar la desactivación química, por ejemplo, por la acción del cobre, se puede conseguir la reactivación poniendo en contacto el paladio metálico sobre soporte sólido con ácido fórmico concentrado hirviente, separando el ácido fórmico, clorando el paladio sobre el soporte y
10. sometiendo después el cloruro de paladio sobre soporte sólido a reducción en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura inferior a 540°C , según se ha indicado anteriormente, hasta que el cloruro de paladio se convierta en paladio metálico.

15. En aquellos usos de los catalizadores de paladio metálico sobre soporte sólido con hidrógeno en los que el cloruro de hidrógeno no es perjudicial para el resultado final deseado o cuyo resultado se ve mejorado por la presencia de cloruro de hidrógeno, la reducción del cloruro de paladio
20. o la consumación del mismo a paladio metálico puede realizarse sobre el chorro de carga de alimentación empleando hidrógeno para conseguir y/o completar la reducción del cloruro de paladio a paladio metálico
25. además de las exigencias de la acción del hidrógeno del proceso catalítico. Por ejemplo, algunos procesos de conversión de hidrocarburos realizados en presencia de paladio metálico sobre soporte sólido e hidrógeno se ven mejorados por la presencia de cloruro de hidrógeno. Esta mejora puede utilizarse con
- 30.

28 DIC



ventaja poniendo en contacto el hidrocarburo y el hidrógeno con el cloruro de paladio sobre soporte sólido o cloruro de paladio parcialmente reducido.

Es preferible llevar a cabo la

5. activación o reactivación del paladio metálico sobre soporte sólido empleando la técnica de este invento por separado del proceso de elaboración en el que se va a utilizar el paladio metálico sobre soporte sólido. Esta preferencia se basa en el enunciado de que parece ser que pueden producirse lugares más activos del cristalito de paladio con un área superficial superior a $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ sin interferencia causada por el chorro de carga de alimentación y los productos.
- 10.
15. La técnica de este invento resulta particularmente ventajosa para la obtención de paladio metálico sobre soporte de carbón, de gran actividad y con un área superficial del cristalito superior a $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Dicho catalizador de paladio metálico sobre soporte de carbón se utiliza ventajosamente para la purificación de ácido tereftálico contaminado con ácido p-formilbenzóico y otros cuerpos de color con contenido en oxígeno y formadores de color por reducción catalítica de dichos contaminantes en solución acuosa, de forma que el ácido tereftálico pueda precipitarse de la solución que contiene los contaminantes reducidos, recuperarse el precipitado y tirarse el agua de cristalización separada.
- 20.
- 25.
30. Se puede utilizar con la técnica

28



- de activación y reactivación de este invento cualquier fuente de iones cloro, cloro gaseoso, cloro líquido o cloruros reactivos con paladio metálico a una temperatura inferior a la temperatura en que el PdCl_2 se volatiliza del soporte. El cloro gaseoso es una buena fuente para la cloración. Asimismo son útiles para la cloración las mezclas de oxígeno HCl para la oxiclорación de paladio metálico a PdCl_2 . Se pueden utilizar otras fuentes de cloruro reactivo para convertir el metal de paladio en PdCl_2 . Es conveniente la cloración rápida del paladio metálico, que parece ser que esto promueve o realiza también el cambio del cristalito de paladio en especies con un área superficial superior a $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, como asimismo se consigue con una temperatura de reducción inferior a 540°C . El cloro molecular es el agente de cloración preferido y el cloro saturado con agua es la forma preferida de utilizar cloro para la operación de cloración.
- La técnica de nuestro invento para activar o reactivar catalizadores de paladio metálico sobre soporte sólido puede llevarse a la práctica con catalizadores que tengan los soportes sólidos comunmente usados como son la sílice, sílice-alúmina, alúmina, carburo de silicio y tierras de diatomeas entre otros soportes sólidos. Los catalizadores de paladio metálico sobre soporte sólido pueden tener cualquier cantidad de catalizador, convenientemente de un 0,01 a un 10% de paladio basado en el peso total del catalizador. El paladio puede encontrar-



28

se sobre la superficie del soporte o distribuido uniformemente por toda la mezcla de soporte-paladio, como ocurriría cuando el catalizador se hiciera extruyendo una masa plastica de soporte y una forma reduc-
 5. tible de paladio, de forma que los cristalitos de paladio finalmente metálico quedaran al descubierto sobre la superficie y/o en la masa porosa. Nuestra técnica es aplicable también a la obtención de cristallitos de paladio en filamentos de paladio, mallas, y
 10. tela metálica.

Los ejemplos que siguen sirven de ilustración a la técnica de activación y reactivación del invento.

Ejemplo 1

15. Una tela metálica de filamentos de carbón se empapó en ácido cloropaládico diluido para depositar un equivalente de 1,0% en peso de paladio metálico sobre la tela metálica. La tela metálica tratada de este modo se secó y se suspendió
 20. después en una cámara calentada por medio de una resistencia en espiral de nicrom. Se introdujo hidrógeno en la cámara. Se cerró la cámara herméticamente y su contenido se calentó a 200°C. Al cabo de
 25. unas tres horas se purgó el gas hidrógeno residual y se dejó enfriar la cámara de reducción. El paladio metálico sobre soporte de gasa se examinó por difracción de rayos X. Los cristalitos de paladio sobre soporte, tenían por este método un área superficial superior a 1,0 m²/g y no se detectaron cristalitos
 30. con un área superficial inferior a 0,5 m²/g.

28 D



Ejemplo 2

En este ejemplo se activó un catalizador de paladio metálico sobre soporte de carbón granular (malla 4-8 norma Tyler) que contenía un 0,51% de paladio metálico. Este catalizador tenía una actividad de 0,12 cuando se evaluó contra un paladio metálico sobre soporte de carbón granular standard comparativo (0,51% Pd) que tenía un área superficial del cristalito superior a 0,8 m²/g y una actividad de 1,0. El catalizador de paladio sobre soporte de carbón que se había de activar tenía más de un 60% de cristalitos de una longitud diagonal de aproximadamente 130 Angstrom (Å). La activación se realizó del modo siguiente. El paladio metálico sobre soporte de carbón granular de baja actividad se empapó en cloro saturado con agua (saturación a 25°C) por espacio de 38 minutos a una temperatura de 370°C. Después se purgó el cloro gaseoso y el PdCl₂ sobre carbón resultante se sometió a reducción con hidrógeno en una cámara de flujo a una temperatura de 205°C hasta que el gas de salida, cuando se hacía pasar a través de una solución de nitrato de plata, dejaba de producir precipitación de cloruro de plata lo cual indicaba una reducción virtualmente completa del PdCl₂ a paladio metálico. El paladio sobre soporte de carbón activado de este modo se inspeccionó por difracción de rayos X y se averiguó que tenía solamente un 3% de sus cristales de paladio en la escala de 180 Å. La actividad de este catalizador activado mejoró hasta el nivel de la muestra de

28 DIC. 19



comparación. La mejora de actividad fué de más de ocho veces.

Ejemplo 3

- Un catalizador de paladio metálico sobre soporte de carbón en polvo (0,17% de Pd)
5. de una actividad del 0,74% (contra la norma comparativa del ejemplo 2) tenía cristalitas de los que más del 60% eran de un tamaño diagonal de 138 Å. Este catalizador de baja actividad se trató con cloro gaseoso por espacio de 60 minutos a una temperatura
10. de 370°C y después se redujo con hidrógeno por espacio de 60 minutos a una temperatura de 205°C. Por difracción de rayos X se averiguó que no se pudieron detectar cristalitas de paladio lo cual significaba
15. que todos los cristalitas eran menores a una longitud diagonal de 35 a 50 Å. Este catalizador de pequeños cristalitas de paladio tenía una actividad (contra la norma comparativa) de 28,4%. De este modo aumentó enormemente la activación del catalizador
20. inicial.

Ejemplo 4

- Un paladio metálico sobre soporte de carbón granular térmicamente agotado (0,51% de Pd) se empapó en cloro saturado con agua (saturación a
25. 25°C) durante 38 minutos a una temperatura de 370°C y después, una vez purgado el cloro, se redujo en un flujo de hidrógeno en una zona catalítica a una temperatura de 205°C, hasta que el gas de salida de hidrógeno dejó de formar vapores en presencia de amoníaco acuoso templado. Una parte del catalizador
- 30.



28 DIC

- reactivo se inspeccionó por difracción de rayos X y no se pudieron detectar cristalitas, lo cual significaba que todas las longitudes diagonales del cristallito eran de menos de 35 a 50 Å. El catalizador reactivo tenía un índice de actividad al volverse a utilizar superior al catalizador reciente original antes de haber quedado desactivado térmicamente al ser utilizado a temperaturas comprendidas entre 265 y 280°C.
- 5.
10. Ejemplo 5
- Un catalizador de paladio metálico sobre soporte de carbón granular (0,5% de Pd) se utilizó en un proceso catalítico para tratar con hidrógeno una solución acuosa a 270°C. Se empleó como disolvente agua destilada que había absorbido cantidades minúsculas de cobre de un depósito de cobre con baño de estaño y accesorios y válvulas de latón en un conducto de transferencia de acero inoxidable. Inicialmente el catalizador de paladio sobre soporte de carbón tenía un índice de actividad del 100% con relación a la norma comparativa. En un corto período de tiempo quedó desactivado el catalizador por desactivación térmica quedando su actividad reducida a la décima parte.
- 15.
- 20.
25. El catalizador desactivado (desactivación por cobre) se trató con ácido fórmico hirviente por espacio de unas dos horas y después se separó el ácido fórmico por ebullición. Después se lavó el catalizador con agua y se trató con cloro gaseoso saturado de agua a 300°C, durante dos horas.
- 30.



El catalizador tratado con cloro se calentó a 430°C en un chorro de gas hidrógeno hasta que dejó de desprenderse HCl. Se averiguó que el área del cristalito del catalizador resultante era de aproximadamente 0,62 m²/g. Tratando el catalizador con hidrógeno a 180°C, por espacio de cuatro horas después de la cloración, el catalizador resultante tenía un índice de actividad aproximadamente igual al catalizador original antes de ser utilizado en el proceso de desactivación por cobre.

N O T A

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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 29 de diciembre de 1.967, bajo el número Ser. No. 694.413, acogándose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR METALICO SUSTENTADO SOBRE UN SOPORTE SOLIDO"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la preparación de un catalizador metálico sustentado sobre un soporte sólido, que tiene un cristalito de pala-



28 DI

5. dio con un área superficial de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$ ó superior, caracterizado porque comprende tratar cloruro de paladio, sustentado sobre un soporte sólido, con hidrógeno a una temperatura inferior a 540°C , hasta que el cloruro de paladio se reduce a paladio metálico.
- 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque el cloruro de paladio se soporta sobre carbón.
10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la operación de tratamiento con hidrógeno se lleva a cabo a una temperatura inferior a los 160°C .
15. 4ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cuando el catalizador de paladio metálico se agota térmicamente, el mismo se reactiva sometándolo a la citada operación del tratamiento con hidrógeno, una vez que el paladio del catalizador térmicamente agotado se ha transformado en cloruro de paladio.
20. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cuando el catalizador de paladio metálico se desactiva por cobre, el mismo se reactiva sometándolo a la citada operación de tratamiento con hidrógeno, después de haber puesto primeramente en contacto el catalizador desactivado con ácido fórmico hirviente, separación del ácido fórmico por ebullición y transformación ulterior del paladio metálico a cloruro de
25. paladio.
- 30.



28 DIC.

6ª.- Procedimiento para la preparación de un catalizador metálico sustentado sobre un soporte sólido; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de dieciseis hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 DIC. 1930

STANDARD OIL COMPANY,

J. GONZÁLEZ Y CAJAL
p. p. Firmado por J. GONZÁLEZ Y CAJAL