

2



370913

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B-01</u> <u>C-11</u>
SUBCLASE <u>J</u> <u>C</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un.a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, ROTTERDAM, Holanda

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UN CATALIZADOR DE NIQUEL SOBRE SI-
LICE".

Prioridad: Patente británica n.º 41029/68 del 28-8-68

MJ/S

370913



1

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de un catalizador de níquel sobre sílice, en particular un catalizador de níquel sobre sílice adecuado para la hidrogenación selectiva de aceites glicéricos.

5

La mayor parte de los aceites grasos contienen en sus triglicéridos ácidos poli-insaturados junto a ácidos mono-insaturados. En la hidrogenación catalítica de estos aceites pueden tener lugar diversas reacciones consecutivas, algunas de las cuales son indeseables ya que dan lugar a la formación de grasas totalmente hidrogenadas que son menos adecuadas para fines comestibles.

10

15

20

25

30

Utilizando catalizadores selectivos adecuados, que son catalizadores que provocan una reacción mientras que no son activos, o por lo menos lo son mucho menos, en otras reacciones, es posible evitar prácticamente la formación de subproductos indeseables. Es sabido que los catalizadores de níquel con soporte, en especial los catalizadores de níquel sobre sílice, son adecuados para esta hidrogenación selectiva, con tal de que cumplan ciertos requisitos relativos a su estructura. Un factor muy importante en este aspecto es la anchura de los poros del catalizador con soporte. De acuerdo con J.W.E. Coonan, H. Borma, B.G. Linsen y B. de Vries en "Proceedings Third International Congress on Catalysis", Vol. II (1965), pág. 1387, la selectividad de un catalizador de níquel sobre sílice depende mucho del volumen de los poros con un diámetro de menos de 25 \AA en relación con el volumen total de poros. El término selectividad, en el sentido utilizado en esta memoria, se refiere a la selectividad de un catalizador expresada por la dilatación a 30°C (D_{30}) (determi-



1963

370913

1 nada en la forma descrita en H.A. Boekenooogen, "Analysis
and Characterization of Oils and Fat Products", Londres,
New York, Sidney, 1964, Vol. 1, pág. 144) de un aceite
de soja normal, 100 g del cual han sido hidrogenados me-
5 diante este catalizador conteniendo 0,2 g de níquel en
condiciones normales, a saber 100°C y un caudal de hidró-
geno de 60 litros por hora, hasta que se alcanza un indi-
ce de yodo (I.I.) de 90 ± 1.

Además de ser selectivos, estos catalizadores de
10 endurecimiento deben ser también activos y resistentes a
los venenos ya que de otra forma la cantidad de cataliza-
dor a agregar o consumir durante el proceso de hidrogena-
ción sería demasiado elevada, lo que no sería aceptable
por razones económicas. Estas dos últimas propiedades de-
15 penden también de la distribución de tamaños de los poros
del soporte, pero más especialmente están determinadas
por el tamaño de las partículas de níquel presentes en
la superficie. En este aspecto, una importante caracterís-
tica es el consumo de níquel. Mediante este término, en
20 el sentido utilizado en esta memoria, debe entenderse la
cantidad mínima de níquel (expresada en gramos) requerida
para endurecer 100 g de un aceite de ballena normal (con
un contenido en azufre de 30 ppm) en condiciones normales
(tiempo de hidrogenación, 8 horas; temperatura, 180°C;
25 caudal de hidrógeno, 60 litros por hora) para dar un pro-
ducto con un índice de refracción de $n_D^{65} = 1,4480$.

Aunque se han descrito en la bibliografía numero-
sos procedimientos y modificaciones de los mismos para la
preparación de catalizadores de níquel sobre sílice, la
30 producción industrial en forma reproducible de estos ca-



1901

370913

1 talizadores con las características deseadas no se ha re-
suelto todavía satisfactoriamente. Uno de los procedimien-
tos más baratos y por lo tanto probablemente uno de los más
frecuentemente utilizados, es un proceso en el que el ní-
5 quel es precipitado de una solución acuosa de una sal de
níquel en forma de su hidróxido y/o carbonato sobre el ma-
terial de soporte y la composición resultante es activada
en condiciones reductoras. Un grave inconveniente de este
procedimiento es que es muy difícil obtener de forma repro-
10 ducible un catalizador en el que se combine una superficie
específica elevada del níquel (superficie de las partículas
de níquel por gramo de níquel) con una distribución óptima
del tamaño de los poros.

15 Ahora se ha encontrado que se puede preparar un cata-
lizador de níquel sobre sílice en el que se cumplen de for-
ma muy satisfactoria y reproducible los requisitos relati-
vos a la selectividad, actividad y resistencia al envenena-
miento mediante la aplicación de un procedimiento en el que
se precipita hidróxido de níquel de una solución acuosa de
20 una sal de níquel, mediante un hidróxido de metal alcalino,
a un pH comprendido entre 7 y 10,5 medido a 20°C y durante
o después de la precipitación se añade un soporte sólido de
sílice para el catalizador, se aísla una composición de
hidróxido de níquel sobre sílice, se lava y se seca y se so-
25 mete a un proceso de activación calentando en presencia de
hidrógeno y en el que la composición, antes de haberse se-
cado, es sometida a un tratamiento térmico con una solución
acuosa de un hidróxido de metal alcalino a un pH compendi-
do entre 11 y 13,5 y una temperatura comprendida entre 50
30 y 120°C, para dar una composición que por reducción con hi-

370913



1 drógeno durante 30 minutos a 450°C y un caudal de hidróge-
no de 30 litros por hora, da un material catalítico con un
consumo de níquel, tal como se ha definido anteriormente,
inferior a 0,10 g y una selectividad, como la definida an-
5 teriormente, de $D_{30} < 100$.

En el procedimiento anterior, el tratamiento térmi-
co de la mezcla de hidróxido de níquel y sílice contienien-
do un material de soporte con un hidróxido de metal alcali-
no acuoso es la operación fundamental. No obstante, aunque
10 las otras diversas etapas del proceso pueden ser variadas
hasta un cierto grado sin afectar a la calidad del catali-
zador resultante, han de cumplirse un cierto número de re-
quisitos.

En primer lugar, el uso de un hidróxido de metal al-
calino como agente de precipitación en la primera etapa es
15 esencial ya que el proceso no da los resultados deseados
cuando se emplea un carbonato de metal alcalino. Se sabe
que el hidróxido de níquel puede ser precipitado a cualquier
pH superior a cierto límite inferior, pero para obtener un
20 precipitado de hidróxido de níquel que dé resultados satis-
factóricos es importante que el pH al cual es precipitado no
sea demasiado alto y se ha encontrado que la precipitación
a un pH comprendido entre 7 y 10,5 es esencial para obtener
un catalizador con las propiedades deseadas. Se obtienen
25 resultados especialmente buenos cuando se precipita el hi-
dróxido de níquel de una solución acuosa de sulfato de ní-
quel a un pH comprendido entre 8 y 10. De preferencia, el
pH se mantiene a un nivel constante durante toda la precipi-
tación, por lo cual debe entenderse que la desviación no
30 debe ser superior a $\pm 0,2$. (Nota. Los valores de pH ante-



370913

1 riores en la mezcla de reacción son válidos cuando se mide a una temperatura de 20°C; los valores reales a temperaturas más elevadas deben ser corregidos en consecuencia).

5 Aunque en general la temperatura a la que es precipitado el hidróxido de níquel no es crítica, se prefiere realizar la precipitación a temperatura elevada, v.g. por encima de 90°C, lo que es especialmente importante cuando se emplea como material de partida sulfato de níquel. El método más sencillo y por lo tanto el preferido para combinar las soluciones acuosas de sal de níquel y de hidróxido de metal alcalino es introducir las dos soluciones simultáneamente, con agitación, en una vasija de mezclado mientras se mantiene dentro de esta vasija el intervalo de pH antes mencionado, lo que puede ser conseguido muy cómodamente de forma automática ajustando la velocidad de adición de una de las soluciones al pH de la mezcla formada mediante dispositivos conocidos en la técnica.

15 El material de soporte que contiene sílice puede ser agregado al hidróxido de níquel durante y después de la precipitación del mismo. Si se utiliza el primer método, hay que tener cuidado de que no se forme ninguna suspensión del material que contiene sílice en la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino antes de combinar esta última solución con la solución acuosa de sal de níquel, siendo la razón que en esta suspensión se formarían iones silicato que al combinar después la suspensión y la solución acuosa de sal de níquel darían lugar a la precipitación de silicato básico de níquel, que a su vez tendría un efecto perjudicial sobre la calidad del catalizador finalmente obtenido.

20

25

30

370913



1963

1 Un método muy sencillo y eficaz de agregar el mate-
rial de soporte al hidróxido de níquel es aplicar el
método preferido antes descrito de combinación de las solu-
ciones acuosas de sal de níquel y de hidróxido de metal al-
5 calino e introducir el material de soporte simultáneamen-
te en la vasija de mezclado, ya sea como tal o en forma de
una suspensión acuosa independiente o suspendido en la so-
lución acuosa de sal de níquel.

10 La siguiente etapa, que es la preparación de la
mezcla formada por el hidróxido de níquel recién precipi-
tado, el material de soporte a base de sílice y el hidró-
xido de metal alcalino en solución acuosa, con un pH com-
prendido entre 11 y 13,5, puede llevarse a cabo de cual-
quier forma adecuada. Cuando en la primera parte del proce-
15 so se utiliza el método preferido antes descrito para com-
binar el material de soporte con el hidróxido de níquel,
la suspensión obtenida puede ser convertida en la mezcla
con el pH requerido mediante dos métodos diferentes, a sa-
ber, ajustando directamente el pH de la suspensión al va-
20 lor deseado mediante adición de más solución acuosa concen-
trada de hidróxido de metal alcalino o separando los sólidos
de la suspensión y después mezclando con solución acuo-
sa de hidróxido de metal alcalino a un pH adecuado para
dar una mezcla del pH requerido.

25 La etapa siguiente, tratamiento térmico de la mez-
cla al pH deseado y obtenida por cualquiera de los métodos
antes mencionados, puede efectuarse también por diversos
métodos. Aunque el contacto de los tres componentes, inclu-
30 so a temperaturas sólo ligeramente elevadas, producirá fi-
nalmente un catalizador de las características deseadas,



460. 1965

370913

1 en la práctica el período de contacto tiene que ser redu-
cido a un nivel aceptable, lo que significa que el límite
inferior de la temperatura a la que la mezcla se mantiene
no debe ser considerablemente menor de 50°C. Por otra par-
5 te, debido a la presencia de agua en la mezcla, el límite
superior del intervalo de temperatura será alrededor
de 100°C o solo ligeramente por encima. Naturalmente, se-
ría posible calentar la mezcla en una vasija cerrada a pre-
sión superior a la atmosférica de forma que pudiera alcan-
zarse una temperatura más alta, pero un aumento excesivo
10 de la temperatura tendría un efecto adverso sobre la es-
tructura de los poros del material de soporte, de forma
que se perdería el efecto deseado. Por esta razón, el lími-
te superior del intervalo de temperatura debe ser alrededor
de 120°C.

15 Cuando la mezcla está constituida por una suspen-
sión o papilla razonablemente diluida, puede ser calenta-
da simplemente a la temperatura deseada, de preferencia en
condiciones de ebullición. Como el periodo durante el cual
20 estas mezclas deben ser calentadas para obtener el resulta-
do deseado depende de diversos factores como pH y tempera-
tura, no pueden darse valores exactos relativos a los lími-
tes superior e inferior de este periodo de calefacción. No
obstante, este tiempo puede ser determinado por los exper-
25 tos en la técnica en experiencias preliminares mediante mé-
todos relativamente sencillos. Para este fin, se somete a
tratamiento térmico, en las condiciones deseadas, una mues-
tra de la mezcla que ha de ser calentada y se toman a diver-
sos intervalos muestras de la mezcla de reacción. Estas
30 muestras se filtran después, se secan y se reducen con hi-



1969

370913

1 drógeno a 450°C por métodos convencionales, utilizando
una corriente de hidrógeno de 30 litros/hora por cada 0,5 g
de composición. Los catalizadores así obtenidos se carac-
terizan determinando su consumo de níquel y su selectivi-
5 dad en la forma antes mencionada.

Estos parámetros son tomados después como medida
del periodo durante el cual la mezcla tiene que ser someti-
da al tratamiento térmico. El límite inferior de este pe-
riodo es aquel al cual se obtiene una composición que da
10 un catalizador con un consumo de níquel de menos de 0,10 g
por 100 g de aceite de ballena normal. Aunque una calefac-
ción incluso prolongada no afecta mucho a este parámetro,
esta calefacción tendrá finalmente un efecto perjudicial
sobre la selectividad. Por esta razón, el límite superior
15 del periodo de calefacción es tal que la dilatación a 30°C
(D₃₀) será todavía inferior a 100.

A título de ilustración, puede indicarse que se
obtienen muy buenos resultados hirviendo una suspensión
de hidróxido de níquel recién precipitado y material de so-
20 porte en solución acuosa de hidróxido de metal alcalino a
un pH de 12 a 13, durante un periodo de 5 a 10 minutos.

Hay que observar aquí que la ebullición de una sus-
pensión de hidróxido de níquel recién preparado y material
conteniendo sílice en solución acuosa de hidróxido de metal
25 alcalino, como el obtenido en la primera fase del proceso
y con un pH de 7 a 10,5, no produce una composición con
las características deseadas, ilustrando que el ajuste del
pH a 11-13,5 es esencial.

En un método alternativo, la mezcla con un pH de
30 11 a 13,5 es sometida al tratamiento térmico siguiente:



370913

1 En primer lugar, se separa de la mezcla la mayor parte
de la solución acuosa, por ejemplo por filtración o cen-
trifugación. La pasta resultante se seca después, también
a 50-120°C, por métodos convencionales, hasta que no se ob-
5 serva una nueva pérdida de peso. Normalmente, la composi-
ción resultante dará un catalizador con las característi-
cas requeridas, pero también esto debe ser comprobado en
experimentos preliminares debido a que, bajo ciertas con-
diciones, v.g. cuando la pasta se seca en una capa muy del-
10 gada, el tiempo de secado será demasiado corto para permi-
tir una interacción suficiente entre los componentes. Esto
tiene que ser evitado porque una vez que la composición se
ha liberado del agua, ni siquiera un tratamiento térmico
repetido mejorará suficientemente la calidad de la compo-
15 sición. Como el efecto del tratamiento térmico no depen-
de solamente del tiempo de contacto sino también del pH
de la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, es
aconsejable, en los casos en que se esperen unos tiempos
de secado cortos, v.g. cuando la mezcla se seca en pequeñas
20 cantidades o en capa delgada, aumentar el pH de la solu-
ción acuosa de hidróxido de metal alcalino hasta un valor
de 12 como mínimo.

Cualquiera que sea el método utilizado para calen-
tar la mezcla, es preferible liberar la composición sóli-
25 da todo lo posible de los iones extraños procedentes de
la sal de níquel utilizada como material de partida por
lavado con agua o con solución acuosa de hidróxido de me-
tal alcalino antes de secar. En el caso de que se utili-
ce sulfato de níquel como material de partida, esta ope-
30 ración de lavado es incluso esencial. En el caso de que



370913

1 el tratamiento térmico consista en someter a ebullición
una suspensión de hidróxido de níquel más material de soporte,
esta operación de lavado puede realizarse antes o directamente
después del tratamiento térmico. Sin embargo, en
5 el caso de que el tratamiento consista en secar una pasta
espesa, debe ser lavada antes de ser introducida en el horno
de secado.

Después de haber terminado el tratamiento térmico,
la composición resultante, obtenida por secado de una pasta
10 o por ebullición de una suspensión seguido de filtración
de los sólidos y secado, se activa reduciéndola con hidrógeno
por métodos convencionales, preferiblemente a una temperatura
comprendida entre 400° y 550°C, para dar el catalizador
deseado de níquel sobre sílice. Un procedimiento
15 de activación muy adecuado consiste en calentar la composición
en una atmósfera de hidrógeno, a una temperatura de
unos 450°C durante 30 minutos aproximadamente.

Aunque las diversas etapas del procedimiento antes
mencionadas pueden ser realizadas en forma discontinua, al
20 gunas de las modificaciones son especialmente adecuadas para
ser realizadas en forma continua.

En una realización especialmente preferida del procedimiento
del invento, estas modificaciones se combinan en
un proceso continuo de la siguiente forma: En una primera
25 vasija provista de un equipo de calefacción, un agitador
eficaz, un electrodo de pH unido a un medidor de pH y una
salida que normalmente es un rebosadero, se introducen
simultáneamente una solución acuosa de una sal de níquel
y una suspensión acuosa del material conteniendo sílice,
30 tomadas por separado o combinadas y una solución acuosa



1969

370913

1 de hidróxido de metal alcalino.

5 Durante la adición, los reactivos se mezclan ínti-
mamente mientras que la mezcla formada se mantiene a la tem-
peratura deseada, que preferiblemente se conserva en un va-
lor constante asociando el equipo de calefacción a un dis-
positivo de control de temperatura. Además, la concentra-
ción de las sustancias reaccionantes y sus velocidades re-
lativas de adición se seleccionan de forma que el pH de la
mezcla formada se mantenga en el valor deseado.

10 Preferiblemente, esto se realiza controlando la
velocidad de adición de uno de los ingredientes, generalmen-
te la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, v.g.
mediante una válvula magnética que es operada por el medi-
dor de pH que registra el pH de la mezcla. Esta válvula pue-
de controlar directamente el caudal de la solución acuosa
15 de hidróxido de metal alcalino o puede controlar el caudal
de una corriente adicional de hidróxido de metal alcalino
que se superpone a la corriente principal.

20 Finalmente, las dimensiones de la vasija están se-
leccionadas de forma que el tiempo de permanencia medio de
las sustancias reaccionantes mezcladas estará comprendido
entre 3 y 10 minutos, preferiblemente entre 5 y 7 minutos.
La suspensión resultante que abandona la vasija a través
del conducto de salida es introducida después en una segun-
da vasija también provista de un equipo de calefacción, un
25 agitador eficaz, un electrodo de pH y un conducto de sali-
da. Simultáneamente con esta suspensión, se introduce en
esta vasija una solución acuosa de hidróxido de metal alcali-
no, teniendo dicha solución una concentración suficien-
temente elevada para ajustar el pH de la mezcla resultante
30

370913



1963

1 al nivel requerido. Los ingredientes se mezclan intimamen-
te durante todo el proceso, mientras que la temperatura de
la mezcla y su pH se controla de la misma forma antes des-
crita. En este caso, el pH se mantiene en el valor desea-
5 do controlando la velocidad de adición de la solución acuo-
sa de hidróxido metálico alcalino. Las dimensiones de esta
segunda vasija son elegidas de forma que el tiempo de per-
manencia medio esté comprendido dentro de los límites de-
terminados por los experimentos preliminares antes descri-
10 tos, generalmente de 5 a 15 minutos.

La suspensión que abandona la segunda vasija se
recoge después y se elabora en la forma antes descrita.

En lo que se refiere a los materiales a utilizar
como productos de partida, pueden hacerse las siguientes
15 observaciones. Aunque puede emplearse cualquier sal de ní-
quel que sea soluble en agua, es preferible, especialmente
para preparaciones en gran escala, utilizar sulfato de ní-
quel ya que ésta es la sal de níquel más barata del mer-
cado.

20 La elección del material que contiene sílice está
determinada de nuevo en gran parte por factores económicos
y se ha encontrado que pueden obtenerse excelentes resulta-
dos utilizando kieselguhr, que es un producto relativamente
barato.

25 Se presenta la misma situación respecto a la elec-
ción del hidróxido de metal alcalino utilizado en cualquie-
ra de las etapas del proceso y en general se utilizará hi-
dróxido sódico, que es el más barato.

30 El invento es ilustrado mediante los siguientes
Ejemplos 3, 4, 5, 6, 7 y 9, mientras que los Ejemplos 1, 2,

370013



1963

1 8, 10 y 11 se dan a título de comparación.

En todos estos ejemplos, se utiliza el mismo equipo básico ilustrado esquemáticamente en la Figura 1, constituido por:

5 a) tres vasijas abastecedoras (1, 2, 3) a través de los conductos (4, 5, 6) y las bombas (7, 8, 9) conectadas con:

b) una vasija de reacción (10) equipada con:

1) un agitador eficiente (11);

10 2) un termómetro de contacto (12) que controla mediante un primer relé (13) una resistencia de calefacción (14);

15 3) un juego de electrodos de pH (15) que controla a través de un medidor de pH (16) y un segundo relé (17) una válvula magnética de 3 vías (18) colocada en uno de los conductos (5) y conectada mediante un segundo conducto (5') a la vasija abastecedora (2) y

4) un rebosadero (19) que conduce a un filtro o a una segunda vasija de reacción equipada de manera idéntica.

20

EJEMPLO 1

A: Preparación de la suspensión mixta de hidróxido de níquel y kieselguhr en solución acuosa de hidróxido sódico a pH $9,0 \pm 0,2$.

25 Las vasijas abastecedoras se cargan de la forma siguiente:

vasija (1) con una suspensión de kieselghur (14 g/litro) en una solución acuosa de sulfato de níquel (0,85 N);

30 vasija (2) con una solución acuosa de hidróxido sódico (0,5 N; pH 13,4);



1969

370913

1 vasija (3) con una solución acuosa de hidróxido sódico
(0,83 N; pH 13,6):

5 La reacción se inicia bombeando simultáneamente
en la vasija de reacción la suspensión de kieselguhr y la
solución acuosa 0,85 N de hidróxido sódico a velocidades
aproximadamente iguales, mientras se agita intensamente la
suspensión formada. Esta suspensión se calienta mediante
la resistencia de calefacción y se mantiene a una tempera-
tura constante de $96 \pm 2^{\circ}\text{C}$. El pH de la suspensión se ajusta
10 a un valor constante de $9,0 \pm 0,2$ (medido a 20°C) median-
te una adición regular de solución acuosa 0,5 N de hidróxi-
do sódico. La cantidad total de líquidos agregada es tal
que después de haber alcanzado el estado estacionario en
la vasija, la suspensión tiene un tiempo de permanencia me-
15 dio de unos 7 minutos. La parte de la suspensión que abando-
na la vasija a través del rebosadero antes de alcanzar el
estado estacionario se desprecia.

B. Tratamiento de la suspensión.

20 La suspensión obtenida en la forma descrita se
filtra, cambiando el filtro cada media hora. El precipitado
se lava con agua hasta que ya no se detecta la presencia
de más iones sulfato en el líquido de lavado, después de
lo cual el producto húmedo resultante se seca durante 16 ho-
ras a 120°C .

25 C. La composición obtenida en la forma descrita
en B) se activa por métodos conocidos tratándola durante
30 minutos a 450°C con una corriente de hidrógeno, a un
caudal de 30 litros/hora por 0,5 g de composición. Las pro-
piedades del catalizador de níquel sobre sílice así obte-
30 nido se encuentran en la Tabla I.



370913

EJEMPLO 2

1

La suspensión mixta de hidróxido de níquel y kieselguhr, preparada en la forma descrita en la parte A del Ejemplo 1, se recoge y se somete a ebullición durante 5 60 minutos. El precipitado se separa por filtración y se lava con agua hasta que el líquido de lavado está exento de iones sulfato, después de lo cual el producto húmedo se seca durante 16 horas a 120°C. La composición resultante se activa en la forma descrita en la parte C) del Ejemplo 1, para dar un catalizador de níquel sobre sílice, cuyas propiedades se encuentran también en la Tabla I.

10

EJEMPLO 3

15

La suspensión mixta de hidróxido de níquel y kieselguhr, preparada en la forma descrita en la parte A del Ejemplo 1, se recoge, se filtra y se lava con solución acuosa 0,01 N de hidróxido sódico (pH 12,0) hasta que no se detecta la presencia de más iones sulfato en el líquido de lavado. La torta del filtro húmeda (en la que la solución acuosa adherida tiene un pH de 12,0) se seca después durante 20 16 horas a 120°C, después de lo cual la composición resultante se activa en la forma descrita en la parte C del Ejemplo 1, dando un catalizador de níquel sobre sílice cuyas propiedades se encuentran en la Tabla I.

20

EJEMPLO 4

25

La suspensión mixta de hidróxido de níquel y kieselguhr, preparada en la forma descrita en la parte A del Ejemplo 1, se recoge y se filtra. Los sólidos se lavan con solución acuosa 0,1 N de hidróxido sódico (pH 13,0) hasta que el líquido de lavado está exento de iones sulfato. La composición húmeda (pH de la humedad adherida, 13,0)

30



370913

1 se seca durante 16 horas a 120°C y se activa en la forma
descrita en la parte C del Ejemplo 1, dando un catalizador
de níquel sobre sílice cuyas propiedades se encuentran en
la Tabla I.

5

EJEMPLO 5

A. La suspensión mixta de hidróxido de níquel
y kieselguhr, preparada en la forma descrita en la parte
A del Ejemplo 1, es transferida continuamente a una segun
da vasija de reacción, equipada de forma idéntica. En esta
10 vasija, la temperatura de la suspensión se mantiene cons-
tantemente a $98 \pm 2^{\circ}\text{C}$, mientras que el pH se ajusta a un
valor constante de $13 \pm 0,3$ (medido a 20°C) de una forma
completamente idéntica a la de la primera vasija, pero aho
ra mediante una adición regular de solución acuosa 2 N de
15 hidróxido sódico. Las dimensiones de esta segunda vasija
de reacción son tales que después de haberse alcanzado el
estado estacionario, el tiempo de permanencia medio de la
suspensión en esta vasija es de unos 5 minutos.

Después de abandonar la segunda vasija a través
20 del reosadero, la suspensión se recoge y se filtra.

B. La torta del filtro húmeda obtenida en la for
ma descrita en la parte A de este ejemplo se lava con agua
hasta que no se detecta la presencia de más iones sulfato
en el líquido de lavado. Después de secar la composición
25 húmeda resultante durante 16 horas a 120°C , se activa como
se describe en la parte C del Ejemplo 1, dando un cataliza-
dor de níquel sobre sílice cuyas propiedades se encuentran
en la Tabla I.

30

EJEMPLO 6

La torta del filtro húmeda, preparada en la for-



370913

1 ma descrita en la parte A del Ejemplo 5, se lava con solu
ción acuosa 0,05 N de hidróxido sódico (pH 12,7) hasta que
el líquido de lavado está exento de iones sulfato. Después
de secar la composición resultante durante 16 horas a 120°C,
5 se activa como se describe en la parte C del Ejemplo 1, dan
do un catalizador de níquel sobre sílice cuyas propiedades
se encuentran en la Tabla I.

EJEMPLO 7

10 La suspensión mixta de hidróxido de níquel y
kieselguhr, preparada en la forma descrita en la parte A
del Ejemplo 1, se recoge y se filtra. Los sólidos húmedos
sin haber sido lavados primero, se liberan en lo posible
de la humedad adherida prensándolos firmemente sobre el
filtro, pero sin secar. El producto resultante se suspen-
15 de después aproximadamente en 10 veces su volumen de solu-
ción acuosa 0,1 N de hidróxido sódico (pH 13,0), después
de lo cual esta suspensión se somete a ebullición durante
30 minutos. El precipitado se separa por filtración y se
lava con agua hasta que el agua de lavado está exenta de
20 sulfato, después de lo cual se seca durante 16 horas a
120°C. El producto resultante se activa en la forma des-
crita en la parte C del Ejemplo 1, dando un catalizador
de níquel sobre sílice cuyas propiedades se encuentran en
la Tabla I.

EJEMPLO 8

25 A. Las vasijas abastecedoras se cargan de la
siguiente forma:
vasija (1) con una suspensión de kieselguhr (14 g/litro)
en agua destilada;
30 vasija (2) con una solución acuosa de hidróxido sódico

370913



1969

1

(0,85 N; pH 13,6);

vasija (3) con una solución acuosa de sulfato de níquel
(0,85 N).

5

La reacción se inicia bombeando simultáneamente los tres componentes en la vasija de reacción, siendo iguales los volúmenes de suspensión de kieselguhr y de solución de sulfato de níquel introducidos por minuto en la vasija y estando regulada la cantidad de solución acuosa de hidróxido sódico de forma que dentro de la suspensión formada el pH se mantiene durante toda la reacción en un valor constante de $9,0 \pm 2$ (medido a 20°C). La cantidad total de líquido es tal que después de haberse alcanzado el estado estacionario, el tiempo de permanencia medio de la suspensión en la vasija es de unos 6 minutos. Durante la reacción, la suspensión formada se agita intensamente, mientras que su temperatura se mantiene a $96 \pm 2^{\circ}\text{C}$. La parte de la suspensión que abandona la vasija a través del rebosadero antes de que se haya alcanzado el estado estacionario, se desprecia.

10

15

20

B. La suspensión obtenida en la forma descrita en la parte A de este ejemplo se separa por filtración y los sólidos se lavan con agua hasta que el agua de lavado está exenta de sulfato. La composición así obtenida se seca durante 16 horas a 120°C , después de lo cual se activa como se describe en la parte C del Ejemplo 1, dando un catalizador de níquel sobre sílice cuyas propiedades se encuentran en la Tabla I.

25

EJEMPLO 9

30

La suspensión mixta de hidróxido de níquel y kieselguhr, preparada en la forma descrita en la parte A



370013

1 del Ejemplo 8, se filtra y los sólidos se lavan con solución acuosa 0,05 N de hidróxido sódico hasta que el líquido de lavado esté exento de sulfato.

5 Después de secar el producto húmedo (pH de la solución acuosa adherida, 12,7) durante 16 horas a 120°C, se activa como se describe en la parte C del Ejemplo 1, dando un catalizador de níquel sobre sílice cuyas propiedades se encuentran en la Tabla I.

EJEMPLO 10

10 A. Las vasijas abastecedoras se cargan de la siguiente forma:

vasija (1) con una solución acuosa de sulfato de níquel (0,85 N);

15 vasija (2) con una solución acuosa de hidróxido sódico (0,5 N; pH 13,4);

vasija (3) con una suspensión de kieselguhr (14 g/litro) en una solución acuosa de hidróxido sódico (0,85 N; pH 13,6).

20 La reacción se inicia bombeando simultáneamente en la vasija de reacción la solución de sulfato de níquel y la suspensión alcalina de kieselguhr, utilizando unas velocidades de adición aproximadamente iguales, mientras se agita intensamente la suspensión resultante.

25 Durante toda la reacción, la suspensión se mantiene a una temperatura de $96 \pm 2^\circ\text{C}$ mientras que su pH se mantiene en el valor constante de $9,5 \pm 0,1$ (medido a 20°C) mediante la adición regular de solución acuosa 0,5 N de hidróxido sódico. La velocidad de adición de los componentes combinados es tal que después de haberse alcanzado
30 el estado estacionario, el tiempo de permanencia medio de



1 la suspensión en la vasija de reacción es de unos 6 minu-
tos. La parte de la suspensión que abandona la vasija a
través del rebosadero antes de haber alcanzado el estado
estacionario dentro de la vasija, se desprecia.

5 B. La suspensión mixta de hidróxido de níquel
y kieselguhr, preparada en la forma descrita en la parte
A de este ejemplo, se filtra y los sólidos se lavan con
agua hasta que el agua de lavado está exenta de sulfato.
Después de secar el producto resultante durante 16 horas
10 a 120°C, se activa como se describe en la parte C del Ejem-
plo 1, dando un catalizador de níquel sobre sílice cuyas
propiedades se encuentran en la Tabla I.

EJEMPLO 11

15 La suspensión mixta de hidróxido de níquel y
kieselguhr, preparada en la forma descrita en la parte A
del Ejemplo 10, se filtra y los sólidos se lavan con solu-
ción acuosa 0,05 N de hidróxido sódico (pH 12,7) hasta que
los líquidos de lavado están exentos de sulfato.

20 El producto húmedo (pH de la solución acuosa ad-
herida, 12,7) se seca durante 16 horas a 120°C y el pro-
ducto seco se activa como se describe en la parte C del
Ejemplo 1 dando un catalizador de níquel sobre sílice, cu-
yas propiedades se encuentran en la Tabla I.

25

30

370913



1963

1

TABLA I

Propiedades de los catalizadores de níquel sobre sílice

<u>Ejemplo n.º</u>	<u>Consumo de níquel, aceite de ballena a 180°</u>	<u>Selectividad D₃₀ (I.I.)</u>	
5	1	0,18	125 (90)
	2	0,18	140 (89)
	3	0,09	80 (90)
	4	0,09	75 (90)
	5	0,08	75 (90)
10	6	0,07	55 (90)
	7	0,07	40 (90)
	8	0,18	100 (91)
	9	0,08	80 (90)
	10	0,13	100 (90)
15	11	0,13	100 (90)

10

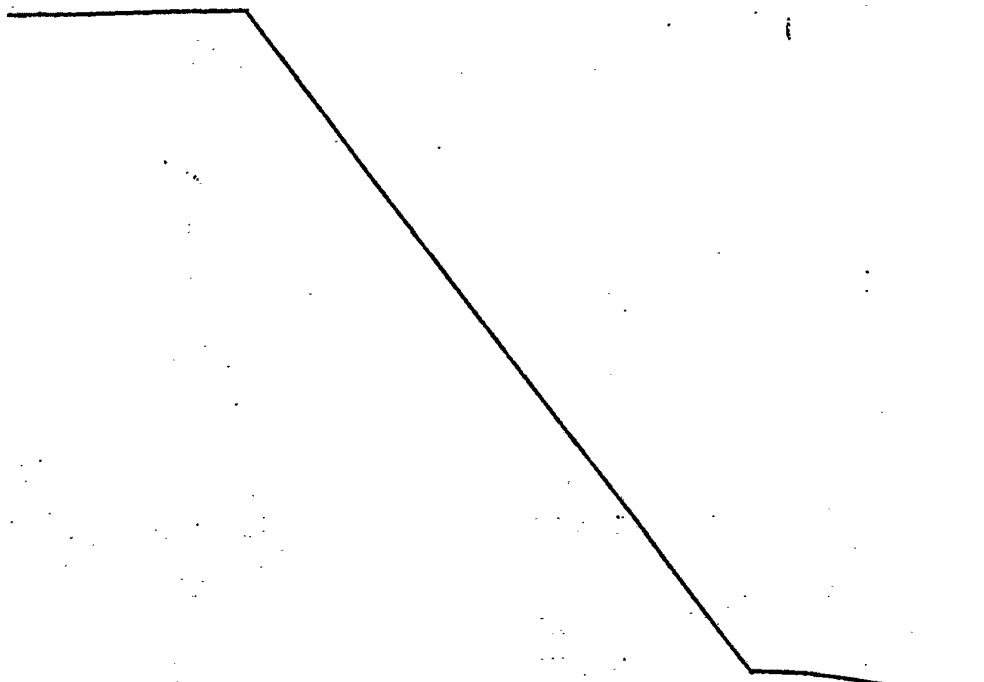
15

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

20

25

30



370913



1968

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
25

1. Un procedimiento para la preparación de un catalizador de níquel sobre sílice adecuado para la hidrogenación de grasas, que consiste en precipitar níquel en forma de hidróxido y/o carbonato de níquel de una solución acuosa de una sal de níquel mediante una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino o de carbonato de metal alcalino, mezclar dicho precipitado durante la reacción de precipitación o después de la misma con un material de soporte conteniendo sílice, secar dicha mezcla y, si se desea, activarla calentando en una corriente de hidrógeno, cuyo procedimiento se caracteriza porque el níquel se precipita en forma de hidróxido de níquel de una solución acuosa de una sal de níquel mediante una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, mientras se mantiene el pH del medio de reacción durante la precipitación entre 7 y 10,5, medido a 20°C y porque la mezcla obtenida mezclando el hidróxido de níquel y el material de soporte conteniendo sílice, antes de secarla, es calentada a una temperatura de 50-120°C en presencia de un medio acuoso a un pH de 11 a 13,5, para dar una composición que por reducción con hidrógeno durante 30 minutos a 450°C y un caudal de hidrógeno de 30 litros/hora por cada 0,5 g de composición, forma un material catalítico con un consumo de níquel, definido en la memoria anterior, inferior a 0,10 g y una selectividad definida en la memoria anterior de $D_{30} < 100$.

30

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el pH del medio en el que se precipita el hidróxido de níquel se mantiene durante la precipitación a 8-10; medido a 20°C.

370913



1 3. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, caracterizado porque el pH del
medio de reacción durante la precipitación se mantiene en
un valor constante, siendo la desviación máxima de $\pm 0,2$
5 unidades de pH.

 4. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, caracterizado porque la tempera-
tura del medio de reacción durante la precipitación se man-
tiene a 90-100°C.

10 5. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, caracterizado porque el hidróxi-
do de níquel se mezcla con el material de soporte conte-
niendo sílice durante la reacción de precipitación, al mis-
mo tiempo que se impide la formación de una suspensión de
15 dicho material de soporte en la solución acuosa de hidró-
xido de metal alcalino antes de combinar dicha solución
acuosa de hidróxido alcalino con la solución acuosa de la
sal de níquel.

 6. Un procedimiento según cualquiera de las pre-
20 cedentes reivindicaciones, caracterizado porque se forma
una suspensión de la mezcla de hidróxido de níquel y ma-
terial de soporte conteniendo sílice en un medio acuoso a
un pH de 12-13, calentándose posteriormente dicha suspen-
sión a la temperatura de ebullición durante 5 a 10 minutos.

25 7. Un procedimiento según cualquiera de las prece-
dentes reivindicaciones, caracterizado porque se realiza
como un proceso continuo introduciendo una solución acuosa
de una sal de níquel y una suspensión acuosa de un material
conteniendo sílice, ya sea independientemente o combinadas,
30 y una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino en

370013



1969

1 una primera vasija de reacción, a una velocidad tal que el
pH de la mezcla de reacción está comprendido entre 7 y 10,5
medido a 20°C, manteniendo la temperatura en la vasija de
reacción por encima de 90°C, teniendo las sustancias reac-
5 cionantes un tiempo de permanencia comprendido entre 3 y
10 minutos en dicha vasija para formar una suspensión de
hidróxido de níquel recién precipitado y material contienien-
do sílice, pasando dicha suspensión a una segunda vasija
en la que tiene un tiempo de permanencia entre 5 y 15 minu-
tos y donde se mezcla con más solución de hidróxido de me-
tal alcalino para llevar el pH del contenido de la segun-
da vasija al intervalo comprendido entre 11 y 13,5 medido
a 20°C y en la que la temperatura se mantiene entre 50 y
120°C para dar una composición que, por reducción con hi-
15 drógeno durante 30 minutos a 450°C y con un caudal de hi-
drógeno de 30 litros/hora por cada 0,5 g de composición,
da un material catalítico con un consumo de níquel, defini-
do en la memoria precedente, inferior a 0,10 g y una selec-
tividad, definida en la memoria precedente de $D_{30} < 100$.

20 8. Se reivindica por último, como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-
ta: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR
DE NIQUEL SOBRE SILICE".

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria, que consta de veinticinco páginas me-
canografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 27 Agosto 1969
BERNARDO UNGRIA

P. B.
[Handwritten signature]

30

3700

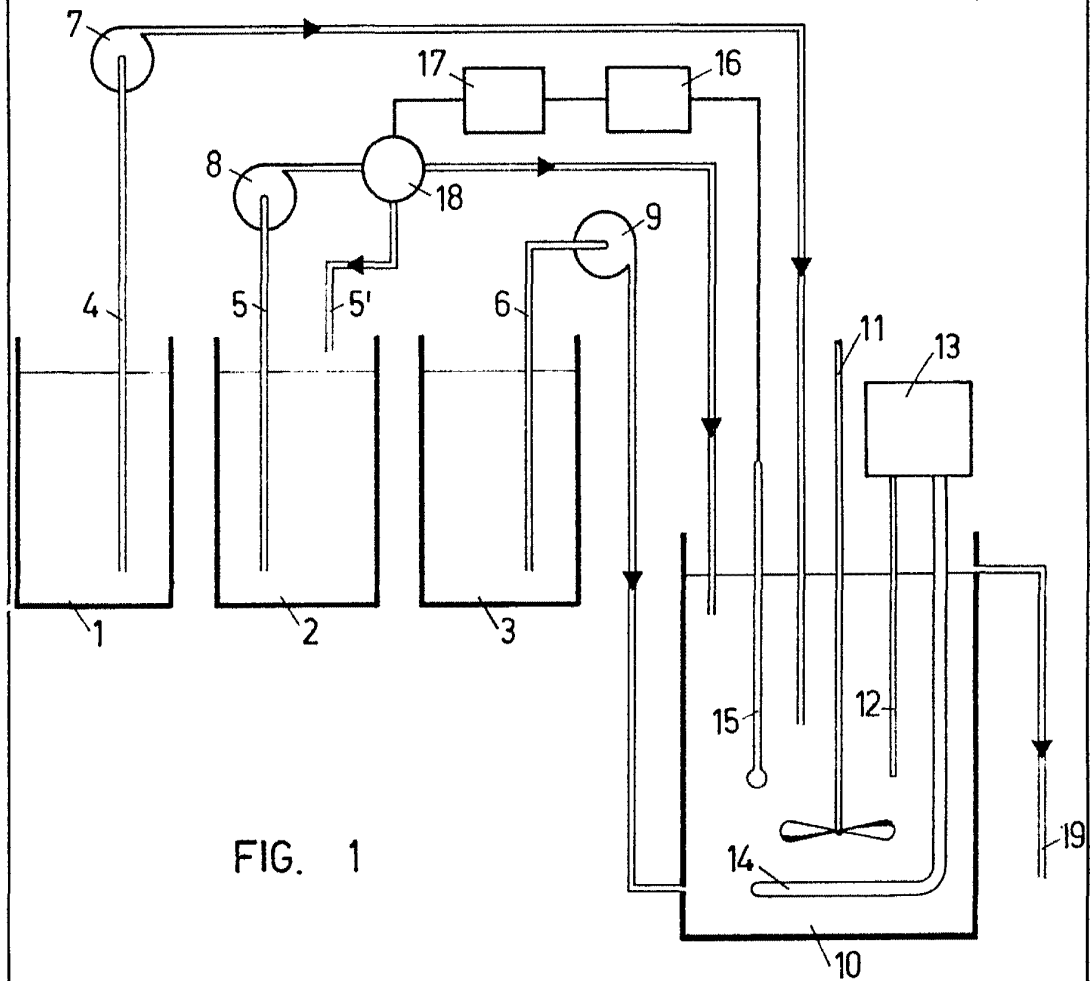
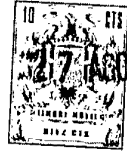


FIG. 1

ESCALA VARIABLE
MADRID, 27 DE agosto DE 1969
BERNARDO UNOIRIA
P. P.