

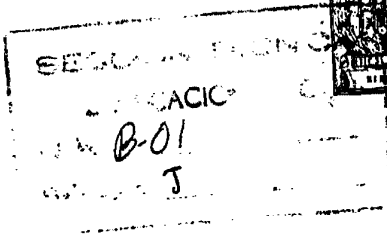
21-12-70

P.- 45.038

Case-1308

380 656

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE PREPARAR PARTICULAS DE OXIDO DE CROMO-
ALUMINA COGELIFICADAS, ESFERICAS" (Clase Internacional
CO1f, CO1g).

1.7.70

- 1 -



- 5 -

Los compuestos que comprenden óxido de cromo y alúmina se han utilizado ampliamente como catalizadores, o como un componente de los mismos, para efectuar una diversidad de reacciones de conversión de hidrocarburos, que comprende la oxidación, deshidrogenación y deshidrociclación de hidrocarburos.

Aparte del efecto catalítico de los propios componentes, las propiedades físicas del catalizador, tales como el área superficial, volumen de poros, diámetro de los poros, densidad y similares, tienen una considerable influencia en la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador para una reacción dada. El método de preparación del catalizador afecta a las propiedades físicas del compuesto catalítico. El descubrimiento de métodos nuevos y mejorados de preparación del catalizador permite un control más efectivo de las propiedades físicas y ha determinado importantes progresos en la técnica.

Los procedimientos en los que se emplean compuestos de óxido de cromo-alúmina como catalizadores o como componentes de los mismos, comprenden generalmente una operación del tipo de lecho fijo. Frecuentemente, este tipo de operación ha de resolver problemas de variaciones en la caída de presión a través del lecho de catalizador, y de la formación de "canales" de los reaccionantes a través del lecho de catalizador, lo que, de hecho, provoca el que circunden, sin ponerse en contacto con él, una parte del catalizador.

Estas y otras deficiencias de una operación de lecho fijo son evitadas sustancialmente empleando partículas de catalizador de forma esférica, que permiten un

380656



llenado más uniforme del lecho de catalizador.

La fabricación de esferas de alúmina por métodos que proporcionan un control de las propiedades físicas del producto esférico de alúmina ha sido expuesta en la técnica, en particular en la Patente de los EE.UU. Nº 2.620.314, concedida a James Hoekstra. En la fabricación de esferas de óxido de cromo-alúmina, parecería una cuestión sencilla impregnar esferas preformadas de alúmina, de propiedades físicas deseadas, por técnicas convencionales de impregnación. No obstante, se ha observado que las esferas de alúmina que han sido impregnadas con óxido de cromo son algo menos estables físicamente, y menos resistentes al rozamiento, que las esferas de alúmina per se. Además, para conseguir una dispersión cualquiera sustancial y uniforme de óxido de cromo en más de aproximadamente 15 por ciento en peso en la alúmina, o sobre la misma, se requieren dos o más tratamientos de impregnación, y la cantidad máxima de óxido de cromo que puede depositarse de esta manera es de aproximadamente el 40 por ciento en peso de compuesto total. Se observará que cada impregnación sucesiva altera más el carácter físico del compuesto catalítico. Así pues, no es posible el mantenimiento de las propiedades físicas deseables conseguidas en la fabricación de las esferas de alúmina. Además, frecuentemente no se consigue un compuesto uniforme de óxido de cromo-alúmina.

Es un objeto de esta invención presentar un nuevo método para preparar partículas esféricas de óxido de cromo-alúmina, que permite el control de las propiedades físicas de dichas partículas. Otro objeto es presentar un método de preparación por el que pueden dispersarse uni-

380656



formemente mayores cantidades de óxido de cromo en el producto esférico de óxido de cromo-alúmina.

En un sentido amplio, la presente invención proporciona un método para preparar partículas esféricas cogelificadas de óxido de cromo-alúmina, que comprende (a) disolver trióxido de cromo en ácido clorhídrico en una cantidad que corresponde a desde aproximadamente 0'2 a aproximadamente 2 moles de ácido clorhídrico por mol de trióxido de cromo, y después tratar la disolución con un agente reductor y formar un sol de óxido de cromo que comprende cromo en el estado de valencia +3, (b) formar un sol de alúmina digiriendo aluminio en un cloruro ácido seleccionado del grupo que consta de ácido clorhídrico y cloruro de aluminio en disolución acuosa, (c) reunir conjuntamente los soles antedichos de óxido de cromo y de alúmina con un precursor de amoníaco que puede descomponerse en amoníaco con el tiempo y la temperatura, y dispersar la mezcla resultante que contiene soles en forma de gotitas en un baño de aceite caliente, (d) envejecer las esferas cogelificadas resultantes a una temperatura elevada que provoca la descomposición del precursor residual de amoníaco contenido en las mismas, y (e) después de ello, lavar, secar y calcinar las partículas esféricas envejecidas.

La proporción molar indicada de trióxido de cromo a ácido clorhídrico es esencial para la formación subsiguiente de un sol adecuado de óxido de cromo. En caso contrario, por reducción del cromo al estado de valencia +3, se forma un precipitado insoluble que es totalmente inadecuado en el procedimiento de cogelificación que se estudia en la presente Memoria. El trióxido de cromo y el ácido

380656



clorhídrico empleados en las proporciones molares indicadas forman, por reducción subsiguiente, un sol de óxido de cromo, que, por neutralización y cogelificación con el sol de alúmina, forma un producto cogelificado insoluble en agua.

5

Aunque el formaldehído es un agente reductor preferido, en el objeto de esta invención están comprendidos otros, que incluyen el acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, isobutiraldehído, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, e hidrazina. Los agentes reductores preferidos son los que no dejan ningún residuo en el sol. El formaldehído, por ejemplo, genera dióxido de carbono, que es fácilmente expulsado a la atmósfera en el transcurso de la reacción de reducción.

10

15

La reducción del cromo, al estado de valencia +3 implica una reacción exotérmica. Por consiguiente, es deseable añadir lentamente el agente reductor, a lo largo de un período de tiempo prolongado según aconseje el calor de reacción, aunque un equipo adecuado de cambio de calor permite una adición más rápida. La conversión al estado de valencia +3 viene indicada por la formación de un color verde intenso en el sol. Una vez reducido el cromo al estado de valencia +3, el sol puede calentarse después para expulsar agua y producir un sol de la concentración deseada de cromo.

20

25

El sol de óxido de cromo así preparado es reunido con un sol de alúmina, preparado por separado por digestión de aluminio en ácido clorhídrico acuoso y/o disolución acuosa de cloruro de aluminio. Un método preferido de preparar el sol de alúmina comprende reunir granza de alu

30

380656



minio con una cantidad de agua tratada o desionizada, y
añadir una disolución concentrada de ácido clorhídrico, en
cantidad suficiente para establecer una proporción deseada
de aluminio/cloruro, y calentar la mezcla a desde aproxima
5 damente 88°C a aproximadamente 116°C para efectuar la reac
ción a una velocidad adecuada.

Continuando con la presente invención, los soles
de óxido de cromo y de alúmina son reunidos con un precur
sor de amoníaco que puede descomponerse en amoníaco con el
10 tiempo y la temperatura. La mezcla se efectúa a temperatu
ra inferior a la de gelificación, usualmente menos de aproxi
madamente 16°C, y la mezcla resultante es dispersada en
forma de gotitas en un baño de aceite caliente, con lo que
las gotitas son transformadas en partículas cogelificadas
15 firmes. Los soles de óxido de cromo y de alúmina pueden mez
clarse en cualquier proporción para formar cualquier compo
sición cogelificada deseada de óxido de cromo-alúmina. Sin
embargo, para evitar la gelificación prematura de los so
les combinados y/o la formación de esferas demasiado blan
20 das para su posterior tratamiento, es necesario mantener
una proporción atómica de metales a cloruro de desde aproxi
madamente 1 a aproximadamente 2. La proporción de metales
a cloruro puede determinarse en la preparación inicial de
los soles individuales, o bien la concentración de cloruro
25 de los soles combinados puede aumentarse por adición de
ácido clorhídrico, para conseguir la proporción deseada.
Las esferas cogelificadas de óxido de cromo-alúmina prepa
radas como se estudia en la Memoria tienden a sufrir me
nos contracción durante el envejecimiento y el secado a me
30 dida que aumenta la proporción de metales/cloruro del sol.

380656



Por tanto, la variación de la proporción metales /cloruro proporciona un medio conveniente para controlar la densidad del producto.

5 El sol de óxido de cromo-alúmina es preparado adecuadamente en un estado diluido de modo que contenga desde aproximadamente 8 a aproximadamente 20 por ciento en peso de metales. Los soles de óxido de cromo-alúmina con una concentración de metales de más de aproximadamente 20 por ciento en peso son inestables y tienden a dar esferas
10 que son frágiles y se agrietan fácilmente, o solidifican inmediatamente a un gel, particularmente al ser mezcladas con el precursor de amoníaco. Los soles con una concentración de metales de menos de aproximadamente 8 por ciento en peso producen esferas blandas de gel, generalmente inadecuadas para su posterior tratamiento.
15

Sólo una parte del precursor de amoníaco es hidrolizado o descompuesto en amoníaco en el período relativamente corto durante el que tiene lugar la gelificación inicial. En el caso, por ejemplo, de la hexametilentetramina, que es el precursor preferido de amoníaco, durante el procedimiento posterior de envejecimiento la hexametilentetramina residual retenida en las esferas cogelificadas continúa hidrolizándose a amoníaco, efectuando una adicional
20 polimerización del óxido de cromo-alúmina y aumentando las relaciones de volumen de poro-diámetro de poro del cogel. El formaldehído, formado como subproducto de la reacción de hidrólisis, reacciona con el amoníaco formando dióxido de carbono y metilamina, favoreciendo así la hidrólisis posterior de la hexametilentetramina para efectuar la neutralización del anión cloruro.
25
30

380656



En general, un tratamiento completo de envejecimiento comprende el envejecimiento en el aceite caliente durante un período de al menos aproximadamente 10 horas, y el envejecimiento posterior en una disolución acuosa y caliente de 4-5 por ciento de hidróxido de amonio durante aproximadamente 10 horas. Sin embargo, conservando una presión suficiente para mantener el contenido de agua de las esferas en una fase sustancialmente líquida durante el procedimiento de envejecimiento, pueden emplearse temperaturas superiores con la eliminación del envejecimiento alcalino líquido últimamente citado.

El envejecimiento del cogel se efectúa adecuadamente, preferiblemente en el medio de suspensión de aceite, a una temperatura de desde aproximadamente 116°C a aproximadamente 260°C, y a una presión que mantiene al contenido de agua de las partículas en una fase sustancialmente líquida. Tiene lugar una hidrólisis sustancialmente completa de la hexametilentetramina en el intervalo de temperatura antedicho, no excediendo preferiblemente la temperatura de aproximadamente 177°C. Adecuadamente se emplea una temperatura en el intervalo preferido, a una presión en el intervalo de aproximadamente 2,7 atmósferas manométricas a aproximadamente 10'2 atmósferas manométricas, y a la que el contenido de agua de las partículas se mantiene en una fase sustancialmente líquida. Las partículas cogelificadas esferoidales son envejecidas adecuadamente en las condiciones indicadas de temperatura y presión en un período de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas.

Después del tratamiento de envejecimiento, las esferas se lavan de cualquier manera adecuada. Un método

380656



particularmente satisfactorio es lavar las esferas por percolación, con un flujo bien ascendente o descendente de agua, y preferiblemente con agua que contiene una pequeña cantidad de hidróxido de amonio y/o nitrato de amonio. Después de lavadas, las esferas pueden secarse a una temperatura de desde aproximadamente 93°C a aproximadamente 316°C durante 6 a 24 horas o más, o secadas a esta temperatura y calcinadas a una temperatura de desde aproximadamente 427°C a aproximadamente 760°C durante 2 a 12 horas o más, y después empleadas como tales o compuestas con otros componentes del catalizador. Se prefiere un secado lento, preferiblemente en una atmósfera húmeda, para minimizar la rotura de las esferas.

Así pues, la presente invención proporciona un medio altamente eficiente para desarrollar las propiedades físicas deseadas del cogel de óxido de cromo-alúmina, variando variables del procedimiento. Como ejemplo, la proporción de metal a cloruro del hidrosol influye en la densidad aparente del óxido de cromo-alúmina y también en las características de volumen de poros y diámetro de poros. Las proporciones bajas tienden a determinar densidades aparentes más elevadas. El tiempo, la temperatura y el pH a que son envejecidas las partículas de cogel de óxido de cromo-alúmina afecta también a las propiedades físicas del cogel. Las temperaturas más bajas o los períodos más cortos de envejecimiento tienden a aumentar las densidades aparentes. Las propiedades de área superficial son normalmente función de la temperatura de calcinación.

Los siguientes ejemplos se presentan como ilustración adicional del método y de las ventajas de esta in-



vención, y no se consideran como limitación del objeto general amplio de la invención, que se establece en las reivindicaciones anexas.

5

EJEMPLO I

10

15

20

25

30

200 gramos de trióxido de cromo se disolvieron en 300 mililitros de agua, y se añadieron 68 mililitros de ácido clorhídrico concentrado. Después se añadieron, gota a gota y con agitación, 75 mililitros (80 gramos) de una disolución acuosa de formaldehído al 37%. Después se hizo una segunda adición de 68 mililitros de ácido clorhídrico concentrado, seguida de otra porción de 75 mililitros de disolución de formaldehído, añadidos gota a gota con agitación. Después se añadieron aproximadamente 15 mililitros de agua para compensar las pérdidas por evaporación. La mezcla fué calentada después a aproximadamente 75°C durante media hora, durante la cual el sol adquirió un color verde brillante. El calentamiento se continuó con evaporación de agua hasta que el peso se redujo a 608 gramos. El sol fué después diluído con agua, para producir un sol que comprendía 28% de óxido de cromo.

Después de ello, el sol de óxido de cromo fué mezclado con un sol de alúmina preparado por digestión de partículas de aluminio en ácido clorhídrico. El sol de alúmina tenía un peso específico de 1'3795 y una proporción atómica de aluminio a cloruro de 1'87, y contenía 13'96% de aluminio y 9'83% de cloruro. Los soles se mezclaron para que la mezcla contuviera 20% óxido de cromo y 80% de alúmina.

380656



1515 mililitros del sol mezclado se enfriaron a aproximadamente 15°C y se mezclaron con 1515 mililitros de una disolución acuosa de hexametilentetramina al 28%, enfriada de modo similar. Después, la mezcla fué introducida en forma de gotitas en una torre de formación llena de un medio de suspensión de aceite mantenido a aproximadamente 90°C. Las partículas cogelificadas esféricas fueron recuperadas de la parte inferior de la torre de formación, y envejecidas en una parte del medio de suspensión de aceite en un recipiente separado, a una presión de 6'8 atmósferas manométricas. Las partículas esféricas fueron envejecidas a dicha presión durante aproximadamente 70 minutos, a una temperatura de 150°C. Las esferas envejecidas fueron lavadas después con aproximadamente 38 litros de agua que contenían 40 mililitros de una disolución al 5% de hidróxido de amonio. El lavado se llevo a cabo durante un período de 2 horas. Las esferas fueron secadas después a 160°C, y calcinadas a 650°C durante 3 horas.

El producto seco y calcinado, que comprendía 20% de óxido de cromo y 80% de alúmina, tenía una densidad aparente media de 0'342 g/cc., un volumen medio de poros y un diámetro medio de poros de 0'30 cc/g. y 86 angstroms, respectivamente, y un área superficial de 139 metros cuadrados/gramo, con una resistencia media al aplastamiento de 4'7 kg. Esta última fué determinada por la fuerza media requerida para aplastar una partícula individual. Cada partícula fué aplastada en un aparato construído de tal manera que la fuerza fué aplicada continuamente y a velocidad uniforme, comenzando con una carga de cero.

La presente solicitud, que corresponde a la pre

380656



sentada en Estados Unidos de América, el 12 de Junio de 1.969, bajo el N° 832.862, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE, años son los siguientes:

15

1.- Un método de preparar partículas de óxido de cromo-alúmina cogelificadas, esféricas, que comprende: (a) disolver trióxido de cromo en ácido clorhídrico en una cantidad que corresponde a aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 2 moles de ácido clorhídrico por mol de trióxido de cromo y, después, tratar la solución con un agente reductor y formar un sol de óxido de cromo que comprende cromo en el estado de valencia + 3, (b) formar un sol de alúmina, digiriendo aluminio en un cloruro ácido elegido del grupo que consiste en ácido clorhídrico y cloruro de aluminio en solución acuosa, (c) reunir los soles de óxido de cromo y alúmina antes citados junto con un precursor de amoníaco que puede descomponerse en amoníaco con el tiempo y la temperatura y dispersar la mezcla resultante que contiene el sol en forma de gotitas en un baño de aceite caliente, (d) envejecer las esferas cogelificadas resultantes a una temperatura elevada efectuando la descomposición del precursor de amoníaco residual en ellas conte-

20

25

30

380656

Handwritten signature and date: 3.7.70



nido, (e) después de ello, lavar, secar y calcinar las partículas esféricas envejecidas.

2.- El método de la reivindicación 1, caracterizado además porque el agente reductor es formaldehído.

5 3.- El método de la reivindicación 1 ó la 2, caracterizado además porque las cantidades de los soles de alúmina y óxido de cromo y del cloruro presente en la mezcla que contiene el sol se ajustan para proporcionar una relación atómica de metales a cloruro de desde aproximadamente 10 1 a aproximadamente 2.

4.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además, con respecto a la operación (c), porque la reunión se efectúa a una temperatura inferior a la temperatura de gelificación.

15 5.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque los soles de óxido de cromo y alumina se reúnen en una proporción, para obtener un producto cogelificado final que comprende desde aproximadamente 10 a aproximadamente 90% en peso de óxido 20 de cromo.

6.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque el precursor de amoníaco es hexametilentetramina.

25 7.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además, con respecto a la operación (c) porque la mezcla se dispersa en forma de gotitas en un baño de aceite mantenido a una temperatura de desde aproximadamente 49°C a aproximadamente 104°C.

30 8.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además con respecto a la ope

380656

ración (d), porque el envejecimiento se efectúa a una temperatura de desde aproximadamente 49°C a aproximadamente 260°C y a una presión que mantiene el contenido en agua de las esferas en una fase sustancialmente líquida.

5 9.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además con respecto a la operación (d) porque el envejecimiento se efectúa a una temperatura de desde aproximadamente 49°C a aproximadamente 177°C y a una presión de desde aproximadamente 2,7 atmósferas manométricas a aproximadamente 10,2 atmósferas manométricas.

10 10.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado además, con respecto a la operación (d), porque las esferas son envejecidas durante un período de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 5 horas.

15 11.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado además, con respecto a la operación (e) porque las partículas esféricas envejecidas son lavadas con agua que contiene pequeñas cantidades de compuestos elegidos del grupo que comprende hidróxido amónico, nitrato amónico y compuestos similares.

20 12.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado además, con respecto a la operación (e) porque las partículas esféricas envejecidas se secan a una temperatura de desde aproximadamente 93°C a aproximadamente 316°C, durante desde aproximadamente 6 a aproximadamente 24 horas.

25 13.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado además, con respecto a la

30
3.7.70

380656



operación (e), porque las partículas esfericas envejecidas son calcinadas a temperaturas de desde aproximadamente 427°C a aproximadamente 760°C durante un período de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 12 horas.

5

14.- Un método de preparar partículas de óxido de cromo-alúmina cogelificadas, esféricas.

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

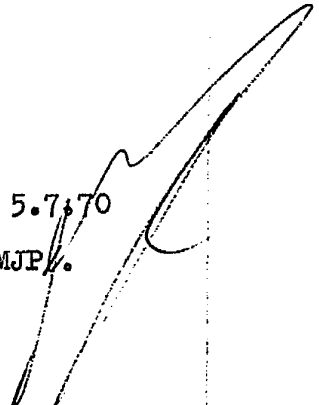
10

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

Madrid, - 6 JUL 1970

Roberto de Elzaburo
Por Poder 

5.7.70
MJP/.



- 15 -

380656