

405367



28

F. P. 5-5-75

Int. Cl.: B04j

Nº 405.367

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una.

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, N.Y.

10017, Estados Unidos.

ENUNCIADO: METODO DE PREPARACION DE UNA ESTRUCTURA CATALITICA.

Prioridad: Patente n.º del

TR

405367



1 Esta invención se refiere a catalizadores y en
particular a estructuras catalíticas mejoradas, a los méto-
dos de preparación de estas estructuras mejoradas y al uso
de estas estructuras en los procedimientos catalíticos. Más
5 especialmente, la invención se refiere a nuevas composicio-
nes de cobre y alúmina que poseen actividad catalítica y
a los métodos de preparación de las mismas.

 El cobre, generalmente en forma de óxido y prepa-
rado por métodos conocidos en la técnica, ha sido empleado
10 antes de ahora como agente catalítico. Recientemente, las
composiciones catalíticas constituidas por óxido de cobre
impregnado sobre un soporte de alúmina de transición han si-
do sugeridas para uso en los lechos de catalizadores. Ade-
más, el material de soporte, la alúmina, además de servir
15 como soporte se encuentra en una forma activada que comuni-
ca a la combinación características de adsorción y catálisis
debidas en gran medida a su porosidad y a su gran superficie
específica.

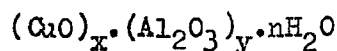
 Durante los procesos catalíticos con estos catali-
20 zadores sólidos en partículas, las sustancias reaccionantes
se pasan a través de un lecho de partículas, perlas o gránu-
los porosos de catalizador. En muchos casos, la sustancia
reaccionante es de naturaleza orgánica y el procedimiento se
realiza a temperaturas elevadas, conduciendo a acumulaciones
25 de depósitos carbonosos sobre la superficie, poros y apertu-
ras del catalizador. Esta deposición de materias carbonosas,
comúnmente conocida como ensuciamiento del catalizador, es
función de las sustancias reaccionantes, del producto de
reacción, de las condiciones del proceso y del catalizador
30 y ciertos tipos de reacciones son peores que otras. El en-

405367



1 suciamiento puede ser especialmente excesivo cuando las sus-
tancias reaccionantes o el producto permanecen en contacto
con el catalizador durante un tiempo relativamente largo.
5 Cuando se utiliza un catalizador poroso, las sustancias
reaccionantes se difunden en el interior o porción central
de las partículas del catalizador y pueden ser retenidas du-
rante un periodo de tiempo excesivo, con lo que la descompo-
sición de las sustancias reaccionantes y de los productos
da lugar al ensuciamiento del catalizador. El ensuciamiento
10 no solamente produce una disminución de la actividad catalí-
tica y un pérdida de la selectividad sino que también produ-
ce una intensificación del problema de la transferencia de
calor en el catalizador, dando lugar con ello a sobrecalifica-
ciones locales o "puntos calientes", especialmente durante
15 la regeneración del catalizador.

En sentido amplio, esta invención considera un
artículo catalítico constituido por un soporte de cataliza-
dor y una capa catalíticamente activa adherente de un mate-
rial cristalino, cuya composición, expresada como óxidos,
20 es la siguiente:



donde x tiene los valores 1, 2 o 3 e y es 1, 2, 3 o 4, de
manera que el diagrama de difracción de rayos X del material
es esencialmente el mismo mostrado en la Tabla A.

25 La nueva estructura de nuestra invención comprende
en sentido amplio un substrato o soporte, preferiblemente de
dimensiones extensas, con una película o capa adherente de
un material de cobre-aluminio catalíticamente activo, como el
aquí identificado, que se adhiere al soporte y que será deno-
30 minada en adelante capa catalítica. La capa catalítica depo-

405367 20



1 sitada sobre el substrato es suficientemente tenaz para re-
sistir al uso ordinario y no es dañada ni estropeada por
efectos relativamente severos de abrasión, sacudidas, etc.
La capa catalítica es especialmente ventajosa para uso en
5 diversos procesos catalíticos realizados en fase líquida o
de vapor, denominada en adelante fase fluida, comprendidos
procesos y aplicaciones tales como la oxidación de olefinas,
la conversión de SO_2 en SO_3 en los gases de chimenea, la
incorporación de la capa catalítica a silenciadores catalí-
10 ticos para la oxidación de los gases de escape, reacciones
de oxihalogenación y en general reacciones en las que la
transferencia de calor es importante.

El substrato o soporte considerado en esta inven-
ción ya mencionado es preferiblemente de dimensiones exten-
15 sas y especialmente es de una longitud y una superficie geo-
métrica sustancialmente mayores que las de las partículas
discretas. El substrato empleado en la estructura de esta
invención no está limitado a ninguna configuración particular
ni a ningún material particular. El substrato puede estar
20 formado por un metal o un no metal adecuado para uso en un
reactor catalítico y puede comprender materiales como ace-
ro, acero inoxidable, níquel o titanio, comprendidos los ma-
teriales metálicos sinterizados o materiales refractarios o
cerámicos como, por ejemplo, vidrio de alto punto de fusión,
25 óxidos metálicos refractarios, v.g. magnesia y sílice o si-
licatos o carburos metálicos refractarios. La configuración
del substrato puede ser en forma de bolas, barras, cadenas,
rejillas, placas, silletas, láminas, tubos, alambres o si-
milares. Cuando el substrato, v.g. un substrato en forma de
30 filamento, se introduce en la carcasa o tubo antes de la de-

405367



1 posición de la capa catalítica sobre el sustrato, la forma adherente de la capa catalítica se forma sobre los filamentos y sobre la superficie interna de la carcasa o tubo y une los filamentos a la pared interior de esta última.

5 La capa catalítica adherente aquí proporcionada no debe tener un espesor menor de una mil (0,025 mm) y pueden ser fijadas unas capas de hasta 1000 mils (2,5 mm). El espesor del revestimiento oscila preferiblemente entre unas 10 mils y 100 mils (0,25 y 2,5 mm).

10 La nueva capa catalítica aquí considerada se prepara poniendo en contacto el sustrato con soluciones de cobre amoniacal y aluminatos, con lo que se forma sobre el mismo una película adherente de un material cristalino de cobre-aluminio, siendo la película resultante dura, firme y tenaz.
15 El análisis de difracción de rayos X indica que la capa formada o depositada sobre el sustrato es una composición nueva correspondiente a la fórmula $(CuO)_x \cdot (Al_2O_3)_y \cdot nH_2O$, donde x es de 1 a 3 e y es de 1 a 4.

20 De acuerdo con esta invención, la capa catalítica adherente se prepara mediante la provisión de un material de cobre, como las sales de cobre como acetato, benzoato, carbonato, cromato, nitrato, oxalato, sulfato y similares o los óxidos de cobre o hidróxido de cobre, al que se ha añadido un reactivo amoniacal como amoníaco o hidróxido amónico, de forma que la relación NH_3/Cu sea igual o superior a 4.
25 Las sustancias reaccionantes iniciales pueden ponerse en contacto en una solución acuosa o en otros disolventes o diluyentes como alcohol metílico, alcohol etílico o alcohol propílico. Esta solución de cobre amoniacal se pone en contacto
30 con una solución de revestimiento de aluminio, de manera que

405367 28



1 la relación de cobre a aluminio en las soluciones combina-
das esté comprendida entre 1,5 y 5. La solución de revesti-
miento de aluminio puede estar constituida por una solución
acuosa de aluminato sódico o puede añadirse al aluminio, en
5 trozos o virutas, una base como hidróxido sódico, hidróxido
potásico, hidróxido de litio o un hidróxido orgánico cuater-
nario, ilustrado por el hidróxido de tetrametilamonio, en
un medio acuoso para disolver al aluminio. Ya se emplee una
solución de aluminato sódico previamente preparada ó prepa-
rada in situ como se ha descrito, la solución de aluminio
10 resultante se pone después en contacto con la solución de
cobre amoniacal, en presencia del substrato que ha de ser
recubierto. Alternativamente, pueden agregarse virutas de
aluminio a una solución de amoniaco, añadir hidróxido sódico
15 y una sal de cobre, como sulfato de cobre, a la solución
resultante en presencia del substrato. Como puede verse, pue-
den variar los procesos de manipulación e invertirse el or-
den de las sustancias reaccionantes. Preferiblemente, la so-
lución de aluminato se agrega a la solución de cobre amonia-
20 cal en presencia del substrato.

La adición de las sustancias reaccionantes en pre-
sencia de un substrato da lugar a la formación de un depósi-
to sobre la superficie del substrato. Las soluciones y sus-
tancias reaccionantes citadas se dejan interaccionar a tempe-
25 raturas comprendidas entre 100 y 212°F (38 y 100°C) y prefe-
riblemente entre 100 y 150°F (38 y 66°C), en presencia de
un substrato para formar un revestimiento adherente sobre su
superficie, cuyo revestimiento adquiere un aspecto azul cla-
ro, muy adherente y liso. El substrato se pone en contacto
30 con las soluciones mezcladas durante un periodo de 3 horas

405367



1 como mínimo y preferiblemente de 24 a 72 horas. El substrato
puede ponerse en contacto con las soluciones mezcladas
por ejemplo sumergiéndolo en forma de filamento en la mez-
cla de soluciones; para formar la capa catalítica sobre la
5 pared interior de un tubo, las soluciones mezcladas se añaden
al tubo y se dejan en reposo allí, preferiblemente en
posición vertical de manera que se forme una película de es-
pesor uniforme. Esta última técnica puede ser utilizada cuando
do el substrato, por ejemplo en forma de filamento, se en-
10 cuentra en una carcasa o tubo antes de la deposición, de forma
que la capa catalítica une los filamentos a la pared in-
terior de la carcasa o tubo. En general, la película de ma-
terial catalítico formada in situ no debe ser sustancialmen-
te más fina de alrededor de 1 mil (0,025 mm) y preferiblemen-
15 te no más fina de unas 10 mils (0,25 mm). Es posible formar
depósitos casi de cualquier espesor pero los revestimientos
de un espesor superior a 100 mils (2,5 mm) no son generalmen-
te ventajosos ya que suelen carecer de uniformidad. En gene-
ral, se prefieren las películas con un espesor de 10 a 100
20 mils (0,25 a 2,5 mm), ya que proporcionan unas buenas propie-
dades de control térmico.

El substrato revestido con su aspecto azul claro
puede ser calcinado posteriormente a temperaturas comprendi-
das entre 300°F y no superiores a 1000°F (149° y 538°C), de
25 manera que el color del revestimiento se transforme de un
azul pálido en verde, sin pérdida de adherencia a la superfi-
cie del substrato. La calcinación a temperaturas superiores
a 1000°F (538°C) produce una pérdida de la adherencia junto
con la formación de óxido de cobre.

30 Entre las formas de identificación del nuevo cata-

- 8 -
405367



1 lizador de cobre-aluminio o revestimiento catalítico y dis-
tinción de este de otros materiales conocidos, se ha encon-
trado que también es útil el diagrama de difracción de ra-
yos X. Para obtener este diagrama de difracción de rayos X
5 se emplean técnicas comunes. Los valores de la distancia
entre planos d están expresados en unidades Angstrom. Las
intensidades relativas de las líneas del diagrama de difrac-
ción de rayos X están expresadas como MI (muy intensa),
I (intensa), M (mediana), D (débil) y MD (muy débil). Los
10 valores d más intensos de nuestro material se encuentran en
la siguiente Tabla A:

TABLA A

Diagramas de rayos X de revestimientos catalíticos

	I - solo depositado				II - después de 300°F (149°C)			
	D	I	D	I	D	I	D	I
	8,4	MD	2,37	D	1,422	MD	6,80	I
	7,7	MI	2,30	MD	1,362	MD	6,39	I
	7,4	MI	2,23	I	1,360	MD	3,50	MD
	7,0	MD	2,14	MD	1,310	MD	3,32	MD
20	4,89	MD	2,09	M	1,290	MD	2,68	MD
	3,95	MD	1,885	I	1,255	D	2,59	D
	3,79	MI	1,81	MD	1,235	MD	2,50	MD
	3,72	MI	1,73	D	1,220	MD	1,52	MD
	3,09	D	1,71	MD	1,119	MD		
25	3,01	D	1,59	D	1,110	MD	más material amorfo	
	2,80	MD	1,57	M	1,040	MD		
	2,73	I	1,55	MD	1,028	MD		
	2,59	MD	1,52	D	1,00	MD		
	2,51	I	1,462	M	0,966	D		
30	2,43	M	1,440	M	0,940	MD		

405367



1 Con fines comparativos, en la Tabla B se dan los
 diagramas de diversos materiales conocidos y examinando esta
 tabla, se observa que la nueva composición de esta invención
 no corresponde a ninguno de los óxidos o hidratos de alúmina
 5 conocidos ni a ninguno de los óxidos o hidróxidos de cobre
 conocido ni ningún compuesto complejo conocido de los dos
 elementos o de sus óxidos, como $CuAl_2O_4$.

TABLA B

Líneas de rayos X más intensas de materiales conocidos

	<u>Gamma-Alúmina</u>	<u>Monohidrato de α-alúmina</u>	<u>Trihidrato de α-alúmina</u>
	1,40	2,35	2,37
	1,98	3,16	4,34
	2,39	6,11	4,82
15	<u>CuO</u>	<u>Cu₂O</u>	<u>Cu(NO₃)₂ básico</u>
	2,32	1,51	2,67
	2,52	2,14	3,45
	2,53	2,47	6,91
20	<u>CuAlO₂</u>		<u>CuAl₂O₄</u>
	2,38		1,42
	2,44		1,55
	2,82		2,43

25 Como puede observarse en las Tablas A y B, el nuevo ma-
 terial catalítico preparado de acuerdo con esta invención no
 corresponde a los materiales conocidos antes mencionados.

30 En una realización preferida de esta invención, se
 emplea un metal como substrato de la estructura catalítica,
 haciendo así a la estructura capaz de operar en condiciones
 sustancialmente isoterma. Durante un proceso catalítico, la

405367 20 FEB 1950



1 transferencia de calor desde el catalizador se consigue
fácilmente mediante el substrato que es preferiblemente me-
tálico y de dimensiones extensas. Según la naturaleza de la
5 a través del substrato metálico, proporcionando con ello
el medio adecuado para controlar las condiciones de tempe-
ratura durante el procesado. Así, en un proceso exotérmico,
por ejemplo, el substrato metálico conducirá el calor al
ambiente que rodea al reactor y el exceso de calor será ex-
10 traído del mismo, preferiblemente empleando un medio refri-
gerante en un cambiador de calor con el reactor.

En otra realización de esta invención, la estructo-
tura catalítica se encuentra en forma de un tubo de diáme-
tro interno relativamente pequeño. El diámetro interno del
15 tubo puede oscilar en general entre unas 0,05 y 0,75 pulga-
das (1,27 y 19,05 mm) y en algunos casos puede ser de has-
ta 2 pulgadas (50,8 mm) pero depende del tipo de reacción
catalítico, de los materiales sometidos a reacción y de la
capacidad del mecanismo de bombeo para conseguir una turbu-
20 lencia suficiente. Por lo menos una superficie o pared del
tubo o preferiblemente toda la pared interior del mismo es-
tá provista del nuevo catalizador aquí descrito. El tubo a
través del cual pasan las sustancias reaccionantes es pre-
feriblemente de una longitud continua suficiente para que
25 se produzca la reacción catalítica deseada con rendimientos
económicos, pero puede estar formando un serpentín para
aumentar el espacio. La longitud del tubo puede depender
hasta cierto punto de la reacción considerada y puede ser
30 determinada por un experto en la técnica. La pared del reac

405367

28



1 tor proporciona un soporte y una resistencia mecánica ade-
cuados para el catalizador y con ello proporciona un es-
estructura prácticamente auto-sustentada. Con los tubos de reac-
ción mayores, es decir con un diámetro de 2" (50,8 mm) o
5 más, es preferible rellenar el tubo con el substrato de so-
porte, por ejemplo con lana de acero inoxidable grosera y
simultáneamente recubrir el interior del tubo y el material
de relleno con el catalizador, como se ha descrito anterior-
mente.

10 El artículo catalítico aquí considerado es aplica-
ble a procedimientos catalíticos como la deshidrogenación
de 1-buteno a 1,3-butadieno, la oxidación de propileno o
isobutileno a sus correspondientes ácidos y aldehidos, la
conversión de SO_2 en SO_3 en las gases de chimenea, la deshi-
drogenación de parafinas de bajo peso molecular a olefinas
15 y la oxidación de los gases de escape a CO_2 y H_2O .

Con objeto de ilustrar con más detalle la natura-
leza de esta invención, incluimos los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

20 En una placa de vapor se calientan 75 ml de amo-
niaco acuoso y virutas de aluminio al 99,9 %. Se disuelve
en la solución hidróxido sódico suficiente para que comien-
ce una reacción moderadamente activa con las virutas de alu-
minio, que da lugar a la disolución total del aluminio. Pos-
25 teriormente se añade sulfato de cobre a la solución calen-
tada y sobre las paredes de la vasija de reacción aparece
un revestimiento adherente liso de color azul claro. Por
filtración de la solución se obtiene una solución azul os-
cura que continua recubriendo su vasija durante varias ho-
30

405367.28



1 ras. El revestimiento es analizado por difracción de rayos X, presentando las líneas principales a 7,7 y 2,23.

EJEMPLO 2

5 Se disuelven 158 g de nitrato de cobre en 150 ml de agua. Se introducen en un vaso de precipitados 100 ml de la solución junto con 100 ml de amoníaco acuoso concentrado, 200 ml de hidróxido sódico 1 N y 10 g de virutas de aluminio al 99,99 % y la mezcla se calienta sobre una placa de vapor.

10 En una vasija se coloca una rejilla de aleación de hierro al níquel-cromo de 10" x 12" (254 x 305 mm), con un peso de 17,7 g y a la rejilla se agrega la mezcla antes mencionada hasta cubrirla. Después de 72 horas a la temperatura ambiente, la rejilla está provista de un revestimiento de color azul claro. La rejilla se seca a 300°F (149°C) y
15 después se calcina lentamente hasta una temperatura final de 1000°F (538°C) por incrementos de 100°F (38°C) por hora, con lo que la rejilla queda provista de un revestimiento verde. Esta rejilla recubierta se emplea para oxidar HBr a bromo y para oxiclorar el etileno a cloruro de vinilo y 1,2-dicloroetano.
20

EJEMPLO 3

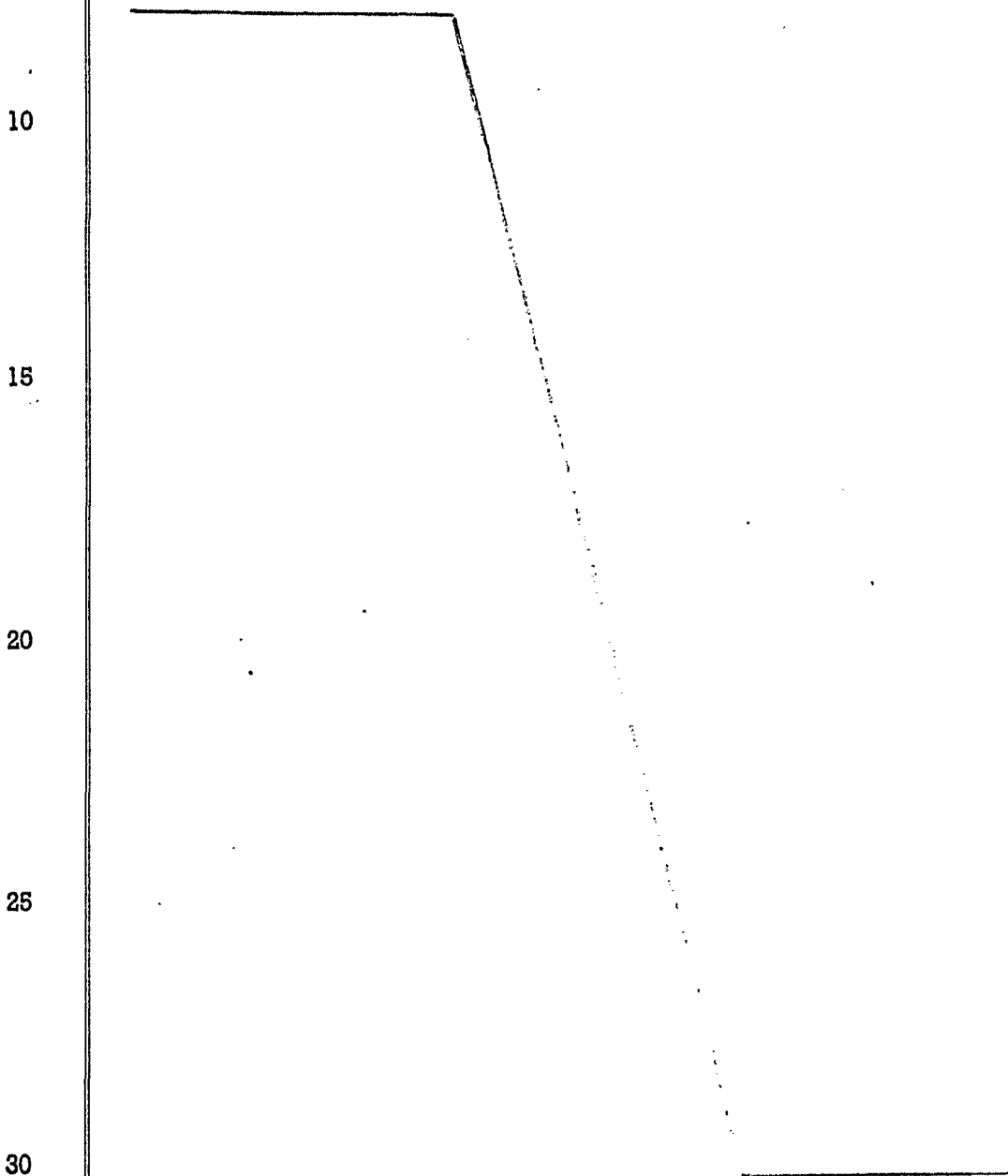
25 En un cartucho de vidrio se coloca una rejilla de aleación de hierro al níquel-cromo de 12" x 10" (305 x 254 mm) y se cubre con una solución preparada de la siguiente forma: en un vaso de precipitados se introducen 200 ml de hidróxido sódico 1 N y 18 g de virutas de aluminio al 99,99 % y se calienta en una placa de vapor. Se añade una solución de 100 ml de nitrato de cobre en 100 ml de amoníaco acuoso concentrado y la solución resultante se vierte en el cartucho.
30 Este último se seca posteriormente a 300°F (149°C) du-

405367



1 rante una hora y se calcina hasta 1000°F (538°C). En el
interior del cartucho y sobre la rejilla se forma un reves-
5 timiento verde con un peso de 1,5 g.

En resumen, la Patente de Invención que se soli-
5 cita deberá recaer sobre las siguientes:



405367



1973

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de una estructura catalítica para reacción en fase gaseosa y fase líquida con transferencia térmica, que comprende:

a) un soporte, y

b) una caja adherente catalíticamente activa, que es una composición hidratada, expresada en términos de los óxidos de la manera siguiente:



donde x es de 1 a 3 e y es de 1 a 4, mostrando el diagrama de difracción de rayos-X de la citada capa líneas muy intensas en 7,7; 7,4; 3,79; y 3,72 Ångstroms y líneas intensas en 2,73; 2,51; 2,23 y 1,885 Ångstroms tal y como queda depositada, y líneas intensas en 6,80 y 6,39 Ångstroms después de calentarse a 149°C., cuyo método se caracteriza por:

- 1) Poner en contacto un soporte con una mezcla acuosa que contiene un aluminato de metal alcalino; un óxido, hidróxido, o sal de cobre, y amoníaco, estando presentes los citados aluminio, reactivo amoniacal, y cobre en cantidades tales que la relación de NH_3 a Cu es al menos 4, y la relación de cobre a aluminio es de 1,5 a 5, a una temperatura de 37,5 a 100°C.
- 2) Formar un revestimiento adherente sobre dicho soporte; y
- 3) Calcinar dicho soporte revestido a una temperatura de 149 a 540°C.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se prepara dicho aluminato de metal alcalino

405367 28



1 in situ, haciendo reaccionar virutas de aluminio con un hidróxido de metal alcalino.

3. Método según las reivindicaciones 1 ó 2, ca
5 racterizado porque la sal de cobre es acetato de cobre, benzoato de cobre, oxalato de cobre, sulfato de cobre, nitrato de cobre, carbonato de cobre, o cromato de cobre.

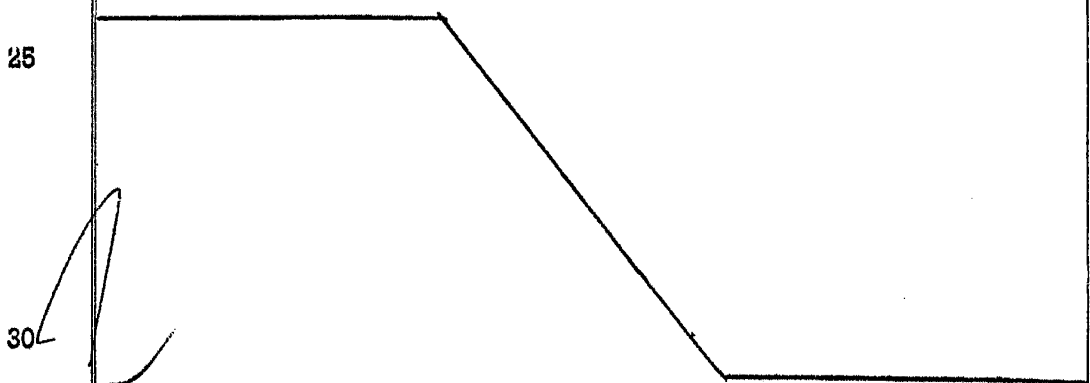
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el soporte se compone de
10 acero, acero inoxidable, níquel, o titanio, un material de metal sinterizado, o un material refractario o cerámico.

5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el soporte se compone de magnesio, sílice, o un silicato o carburo de metal refractario.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el soporte tiene la forma de bolitas, barras, cadena, rejillas, placas, silletas,
15 hoja, tubos, o alambre.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el soporte está contenido dentro de una carcasa o un tubo.
20

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
25
30
METODO DE PREPARACION DE UNA ESTRUCTURA CATALITICA.



405367

28



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 29 julio 1.972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30