

433643

PATENTE DE INVENCION

Ref: R 2155/2155 AL.

Int. Cl: BOIS // COIF

Memoria Descriptiva

sobre:

Perfeccionamientos en la producción de cuerpos a base de alúmina.

=====

Solicitante: RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa, residente en 22, Avenue Montaigne, 5008 PARIS, Francia.

=====

El invento se refiere a perfeccionamientos en la producción de cuerpos a base de aluminio obtenidos por aglomeración de alúmina activa y cuya resistencia a las temperaturas elevadas se ve incrementada por la adición de óxidos metálicos.

5

BAD ORIGINAL

Es bien sabido que la aglomeración de partículas de alúmina activa proporciona cuerpos que encuentran aplicaciones muy diversas y que se tiende a conferir a estos cuerpos características de superficie específicas y porosidad muy variadas según las aplicaciones previstas, las cuales son particularmente importantes en adsorción y en catálisis.

Sin embargo no son estas características las únicas a considerar, puesto que innecesario es decir que estos cuerpos, para poder ser utilizados en forma industrial, deben presentar buenas propiedades de resistencia mecánica, ya sea a la rotura o al desgaste; además, es muy frecuente que en el curso de su empleo o en el curso de operaciones de regeneración, estos cuerpos obtenidos por aglomeración sufran temperaturas suficientemente elevadas para ser la causa de evoluciones de sutextura y de su estructura, lo que no solamente modifica sus propiedades adsorbentes o catalíticas, sino igualmente sus propiedades mecánicas; estas últimas, en función de la temperatura, pasan generalmente en efecto por un mínimo en relación con la pérdida progresiva de las moléculas de agua que entran en la constitución de las diversas alúminas activas, aumentando después la cohesión de las diferentes partículas de alúmina por elevación suplementaria de la temperatura que implica el calcinado de estas partículas que se encuentran entonces en estado de alúmina o corindón.

Se han efectuado numerosos ensayos a fin de obtener cuerpos a base de alúmina que conserven una gran resistencia mecánica a temperaturas bastante elevadas, y estén con todo dotados de las características deseadas de superficie específica y de porosidad. Con este fin por ejemplo se ha propuesto tratar en autoclave cuerpos obtenidos por aglomeración de

433643

- 3 -



partículas de alúmina activa, siendo el efecto particularmente notable cuando este tratamiento tiene lugar en presencia de ácidos diversos; estos procedimientos conducen ya a resultados satisfactorios y los cuerpos así obtenidos son particularmente indicados para ser utilizados en ciertas aplicaciones catalíticas tales como la depuración de los gases emitidos por los motores de combustión interna en los cuales sucede que se alcanzan temperaturas comprendidas entre 1000 y 1100°C, incluso 1200°C, debiendo ser media la superficie específica de estos cuerpos, pero debiendo ser su porosidad bastante elevada; estos procedimientos se describen en las patentes francesas 1,386.364 y 1,449.904.

Se ha intentado encontrar otro medio para evitar la transformación progresiva de las alúminas activas por pérdida de agua a las temperaturas elevadas que consiste en agregar a las mismas diferentes óxidos que actúan en este caso como estabilizantes; en este sentido los óxidos más frecuentemente recomendados son los de los metales alcalinos y alcalinotérreos, los de los metales de la columna III A de la clasificación periódica, el del torio así como el del silicio. Sin embargo, los informes dados en el pasado son con frecuencia de naturaleza demasiado general para permitir obtener de forma cierta resultados suficientemente interesantes para poder ser explotados de forma industrial y además ciertos añadidos recomendados pueden interferir de forma perjudicial con los elementos específicamente catalíticos agregados a los cuerpos aluminosos que sirven de soportes; es así por ejemplo que es-
tabilizantes ya recomendados como la sílice, la magnesia y los óxidos de metales de tierras raras son cada uno específico de tal o cual alúmina activa, que los diversos óxidos de

metales de tierras raras no poseen acciones idénticas y que los óxidos de metales alcalinos, igualmente recomendados como estabilizantes, no pueden introducirse en los soportes de ciertos catalizadores puesto que actúan en este caso como venenos catalíticos, lo que es por otra parte también el caso a veces de la sílice anteriormente citada.

La solicitante se ha esforzado en perfeccionar los cuerpos de alúmina, más particularmente destinados a ser utilizados como soportes de catalizadores, obtenidos por aglomeración de partículas de alúmina activa, en particular de las que proceden de la deshidratación parcial de hidrargilita y de geles de alúmina en corrientes de gases calientes, y ha comprobado que tales cuerpos tratados en autoclave y en particular tratados en autoclave en presencia de ácidos son estabilizados de forma muy eficaz hasta una temperatura que puede alcanzar 1200°C por los óxidos de algunos de los metales de tierras raras que son los de lantano, neodimio y praseodimio, así como por el del torio; además es preferible evitar al máximo la presencia de compuestos de los metales alcalinos y en particular la de la sosa que posee con frecuencia una acción nefasta sobre las propiedades catalíticas como ya se ha indicado anteriormente. Tales cuerpos se comprueba que presentan no solamente una superficie específica que disminuye relativamente con menos rapidez con la temperatura, sino también una mayor solidez para un volumen poroso más grande. En la práctica industrial, aunque los cuerpos obtenidos a partir de hidrargilita presenten ya un conjunto de características muy interesantes, es a veces necesario obtener cuerpos más ligeros aunque suficientemente resistentes; los geles de alúmina permiten obtener tales cuerpos que pueden mostrar ade

más superficies específicas a alta temperatura más elevadas que los procedentes de hidrargilita; conviene sin embargo hacer observar que como consecuencia del gran volumen poroso de los cuerpos a base de alúmina obtenidos a partir de geles, no se pueden obtener resistencias a la rotura tan elevadas como las de cuerpos más densos obtenidos a partir de alúminas activas procedentes de la deshidratación de hidrargilita; las resistencias al desgaste obtenidas son sin embargo elevadas y de forma inesperada de valores al menos iguales a los obtenidos para cuerpos procedentes de hidrargilita, lo que es de gran interés para todas las aplicaciones en las cuales son inevitables las vibraciones de los aparatos.

Las proporciones a utilizar de los óxidos considerados están comprendidas entre 1 % y 15 % en peso de la cantidad de alúmina de estos cuerpos y más particularmente entre 2 % y 7%; conviene hacer observar que estas proporciones son netamente inferiores a las frecuentemente utilizadas en ciertos catalizadores donde los óxidos de metales de tierras raras desempeñan entonces una misión catalítica, por otra parte generalmente a temperaturas a las cuales no tiene que intervenir el efecto estabilizante.

Los cuerpos a base de alúmina del invento pueden obtenerse de diferentes maneras; pueden por ejemplo agregarse por mezcla o por impregnación los óxidos o los precursores de los óxidos de los metales mencionados anteriormente a hidratos de alúmina que tengan su activación por deshidratación, su aglomeración y el tratamiento en autoclave de los cuerpos obtenidos; se pueden igualmente agregar estos mismos óxidos o sus precursores a polvos de alúmina activa obtenidos por deshidratación de hidratos de alúmina, y proceder a continuación a la

aglomeración de estos polvos y después al tratamiento en autoclave de los cuerpos obtenidos; pueden también agregarse los precursores de estos óxidos por impregnación a los cuerpos obtenidos por aglomeración de polvo de alúmina activa, y tratar a continuación estos cuerpos en autoclave; se puede por último y de forma preferida agregar por impregnación los precursores de los óxidos considerados después del tratamiento de los cuerpos de alúmina en autoclave y más particularmente tras una reactivación que sigue a este tratamiento en autoclave; sin embargo, en el caso en que los cuerpos de alúmina procedan de geles, es posible además operar por coprecipitación de soluciones que contengan a la vez sales de aluminio y sales de metales de tierras raras, como precursores de la alúmina y de los óxidos diversos agregados; este último procedimiento permite obtener una gran homogeneidad de los productos terminados.

Evidentemente, según la forma de adición escogida de los óxidos considerados a los cuerpos de alúmina, se puede llegar a operaciones suplementarias de secado y de calcinación; estos procesos son bien conocidos y no hay necesidad de describirlos con más detalle.

De cualquier manera, los cuerpos a base de alúmina así obtenidos son a continuación secados y después calcinados a la temperatura escogida que puede alcanzar aproximadamente 1200°C tal como se ha indicado anteriormente.

Con el fin de ilustrar el presente invento, se facilitan a continuación diferentes ejemplos que se refieren a cuerpos obtenidos a partir de hidrargilita y a partir de gel de alúmina, así como ejemplos de comparación que muestran que los cuerpos no tratados en autoclave no son mejorados por los

óxidos eficaces sobre los cuerpos tratados en autoclave y que los óxidos de algunos otros metales de tierras raras poseen poca acción.

5 Para los ejemplos en los cuales los cuerpos se obtienen a partir de hidrargilita, se utiliza como producto inicial bolas de alúmina de diámetros comprendidos entre 2,5 y 4 mm obtenidos por aglomeración en granulador giratorio de hidrargilita preparada según el procedimiento BAYER tras deshidratación parcial en una corriente de gases calientes; estas bolas
10 son lavadas a fin de reducir su contenido en Na_2O a menos de 0,2 % y después calcinadas para fines de activación a 600°C ; estas bolas poseen una superficie específica de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, una densidad de grano de 1,22, una resistencia a la rotura grano por grano de una media de 10 kg y una resistencia al desgaste medida en microtritador de 97,5 %; estas bolas se denominan
15 a partir de aquí soporte A. Una parte de estas bolas se somete a un tratamiento en autoclave en presencia de ácido acético y después se reactiva a 600°C ; el soporte así obtenido, denominado soporte B, posee una superficie específica de $90 \text{ m}^2/\text{g}$, una densidad de granos de 1,20, una resistencia a la rotura grano por grano de 11 kg y una resistencia al desgaste de 99,7 %. Estos soportes A y B, así como los diferentes productos obtenidos a partir de estos soportes por diversos agregados de óxidos son calcinados a continuación a 1200°C durante
20 4 horas; se miden sobre todas estas muestras las mismas características que las indicadas para los soportes A y B.
25

 Para los ejemplos que se refieren a cuerpos procedentes de geles de alúmina, el producto inicial denominado soporte M presenta la forma de bolas de diámetros comprendidos entre 2,5 y 4 mm obtenidos por aglomeración en granulador gira-

torio de un polvo de alúmina obtenido por deshidratación parcial en una corriente de gases calientes de un gel de alúmina lavado y secado, obtenido por precipitación de aluminato de sosa por ácido nítrico a un valor pH comprendido entre 9 y 10; este gel, lavado y secado, examinado a los rayos X, demuestra ser una mezcla de monohidróxidos del tipo pseudoboehmita y de trihidróxidos del tipo bayerita e hidrargilita; después de la aglomeración, las bolas son activadas en atmósfera de vapor de agua y después secadas y calcinadas a 500°C; este soporte M tras calcinación a 600°C durante 4 horas posee una densidad de granos de 0,76, una superficie específica de 210 m²/g, una resistencia a la rotura de 7,4 kg y una resistencia al desgaste de 99,9 %. Este soporte y los diferentes productos obtenidos del mismo agregando óxidos de praseodimio y de didimio son calcinados a 1000 y 1200°C durante cuatro horas; se miden sobre estas diversas muestras las mismas características que las indicadas anteriormente.

EJEMPLO 1

Se impregnan diferentes fracciones del soporte B por soluciones de los nitratos de lantano, de neodimio, de praseodimio y de torio de tales concentraciones que después de la calcinación los soportes contienen con relación a la alúmina 4 % de los diferentes óxidos.

EJEMPLO 2

Este ejemplo es un ejemplo de comparación y se refiere a cuerpos obtenidos a partir de los soportes B a los cuales, de manera análoga a la indicada en el ejemplo 1 se agrega con relación a la alúmina 4 % en peso de los óxidos de samario, gadolinio y de itrio, los cuales son poco eficaces.

EJEMPLO 3

5 Este ejemplo se refiere a cuerpos que contienen diferentes proporciones de los óxidos de lantano y de neodimio; estos cuerpos se obtienen a partir de los soportes B en la forma indicada en el ejemplo 1.

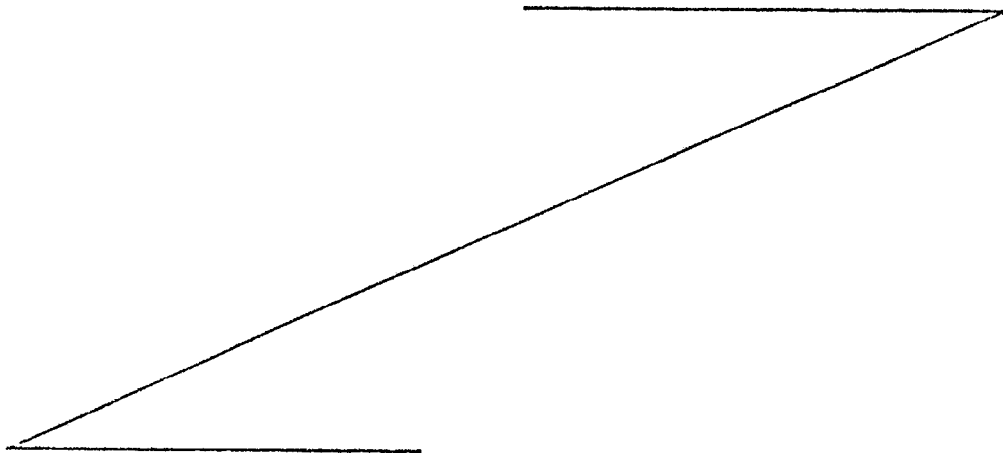
EJEMPLO 4

10 Este ejemplo se refiere a cuerpos que contienen agregados de 4 % en peso con relación a la alúmina de los óxidos de lantano y de neodimio; se obtienen por la calcinación de soportes B impregnados por soluciones de los cloruros de los metales.

EJEMPLO 5

15 Este ejemplo de comparación se refiere a cuerpos obtenidos a partir de los soportes A a los cuales se ha agregado 4 % en peso con relación a la alúmina, de óxido de neodimio procedente de una impregnación por el nitrato correspondiente.

20 Los diferentes resultados se reúnen en la tabla I siguiente en la cual figuran igualmente los resultados relativos a los soportes A y B calcinados a 1200°C que sirven de referencia.



Resistencia media a la rotura kg	Resistencia al desgaste
3	70
10	97
15	99,3
14	99,3
14	99
15	99
11	97
10	97
11	97
13	98,2
15	99,2
14	93,3
13	99
14	99
	99
	75

dimio; siendo tal la cantidad de esta solución que llena exactamente el volumen poroso del soporte y siendo tal su concentración que tras el secado y la calcinación, los óxidos de praseodimio y de neodimio representan 4 % del peso de la alumina.

EJEMPLO 7

Este mismo soporte M impregnado en 5 % de su peso con ácido acético es tratado en autoclave durante 6 horas bajo una presión de 12 bares absolutos hacia 185°C en atmósfera de vapor de agua y después calcinado a 500°C para fines de reactivación; se impregna a continuación como se indica en el ejemplo 6 y después es secado y calcinado.

EJEMPLO 8

El soporte M es impregnado por una solución acética de acetato de didimio de tal concentración y en cantidad tal que la cantidad introducida de aniones acéticos sea de 10 % en peso del soporte anhidro y que la cantidad de acetato de didimio corresponda, expresada en óxido, a 4 % en peso de este soporte; el soporte así impregnado es tratado a continuación en autoclave como se indica en el ejemplo 7, y después secado y calcinado.

La tabla II que sigue reúne los resultados obtenidos así como los que conciernen al soporte M calcinado que sirve de referencia; se han indicado además en esta tabla los resultados que conciernen al soporte B de la tabla I con 4 % de óxido de neodimio mencionado en el ejemplo 4, efectuándose las calcinaciones a 1000 y 1200°C.

T A B L A II

EJEMPLOS	Densidad de granos tras la calcinación		Superficie específica m ² /g tras calcinación		Resistencia media a la rotura en kg: tras cal- cinación a		Resistencia al desgas- te en % tras calcina- ción a	
	1000°C	1200°C	1000°C	1200°C	1000°C	1200°C	1000°C	1200°C
Soporte M cal- cinado a 1000°C y 1200°C	0,86	1,11	70	6	3,1	0,5	99,7	86
6	0,88	1	105	25	5	4,7	99	98,0
7	0,79	0,85	75	30	4	3,5	99,9	99,7
8	0,79	0,86	80	32	4,5	4	99,9	99,8
Soporte B con 4 % en peso de óxi- do de neodimio	1,20	1,25	50	21	14	14	99	99

T A B L A II

EJEMPLOS	Densidad de granos tras la calcinación		Superficie específica m ² /g tras calcinación a		Resiste rotura cinació
	1000°C	1200°C	1000°C	1200°C	1000°
Soporte M cal cinado a 1000°C y 1200°C	0,86	1,11	70	6	3,1
6	0,88	1	105	25	5
7	0,79	0,85	75	30	4
8	0,79	0,86	80	32	4,5
Soporte B con 4 % en peso de óxi- do de neodimio	1,20	1,25	50	21	14

II

Cálculo	Resistencia media a la rotura en kg: tras calcinación a		Resistencia al desgaste en % tras calcinación a	
	1000°C	1200°C	1000°C	1200°C
6	3,1	0,5	99,7	86
25	5	4,7	99	98,0
30	4	3,5	99,9	99,7
32	4,5	4	99,9	99,8
21	14	14	99	99

Los resultados de esta tabla muestran claramente que la mejora aportada por la presencia de los óxidos de praseodimio y de neodimio (ejemplo 6) con respecto a los resultados obtenidos por la muestra de referencia se ve aumentada por el tratamiento en autoclave (ejemplos 7 y 8); estos resultados se aproximan por otra parte a las características dadas anteriormente del soporte M calcinado a 600°C, sobre todo en lo que respecta al escaso aumento de la densidad de granos de los cuerpos de los ejemplos 7 y 8 conforme al invento; por último, la comparación de los resultados dados por los productos procedentes de un gel de alúmina con los dados por el producto procedente de hidrargilita muestra que los productos procedentes de geles son netamente más ligeros y tienen una superficie específica más elevada.

- 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 dos Solicitudes de Patentes, presentadas en Francia, con fechas y números siguientes: 10 de enero de 1974, nº 74.00803, y 18 de noviembre de 1974, nº 74.37892; acogiéndose por lo 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: PERFECCIONAMIENTOS EN LA PRODUCCION DE CUERPOS A BASE DE ALUMINA; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Perfeccionamientos en la producción de cuerpos a

base de alúmina, caracterizado porque comprende las etapas de: (a) someter hidrargilita o gel de alúmina a deshidratación parcial en una corriente de gas caliente; (b) aglomerar el producto obtenido, parcialmente deshidratado, obteniendo un producto en forma de bolas ó pellets; (c) tratar el producto obtenido en un autoclave, en un medio neutro o ácido; (d) agregar, antes o después del autoclave, los precursores de los óxidos en proporciones de 1 a 15% en peso, seleccionados entre el grupo consistente en los óxidos de lantano, neodimio, praseodimio y torio; y (e) calcinar el producto obtenido de la etapa anterior a una temperatura de aproximadamente 1200°C.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el tratamiento en autoclave se efectúa en presencia de ácido.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la proporción de óxidos está comprendida entre 2 y 7% en peso de su cantidad de alúmina.

4.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizados porque la alúmina tiene por origen la hidrargilita.

5.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizados porque la alúmina tiene por origen geles de alúmina.

6.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 4 y 5, caracterizados porque la alúmina tiene por origen hidrargilita o geles de alúmina parcialmente deshidratados en corrientes de gases calientes.

7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque se agregan a la alúmina parcialmente des-

hidratada los óxidos o los precursores de los óxidos y se procede a su aglomeración.

5 8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque cuerpos de alúmina previamente tratados en autoclave son impregnados por soluciones de compuestos precursores de óxidos, y después calcinados.

10 9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados porque los cuerpos de alúmina previamente tratados en autoclave son además activados antes de la impregnación.

10.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque los cuerpos son impregnados por soluciones de compuestos precursores de óxidos antes de su tratamiento en autoclave.

15 11.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizados porque los óxidos o precursores de estos óxidos son agregados a los hidratos de alúmina antes de su transformación en alúmina activa y se procede a la aglomeración de esta alúmina activa en forma de cuerpos que son a continuación tratados en autoclave.

20 12.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque estos cuerpos se obtienen por coprecipitación a partir de sales de aluminio y de sales de lantano, de neodimio, de praseodimio y de torio.

25 13.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizados porque están sensiblemente desprovistos de compuestos de metales alcalinos.

30 14.- Perfeccionamientos en la producción de cuerpos a base de alúmina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,

10 de Julio de 1973

RHONE-POULENC INDUSTRIES

SOLERA ACEBO Y MUÑOZ
Firmado: L. García Fernández

