

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	447.090	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		15-4-1976	

P.- 62.803  
Case 1677

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
568.542	16-4-75	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO PARA FABRICAR PARTICULAS DE ALUMINA ESFEROIDALES"		
71 SOLICITANTE (S)		
UOP INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illi nois, Estados Unidos de America		
72 INVENTOR (ES)		
Alan Delbert Wilks y Russell Ward Johnson		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

1                   Esta invención se refiere a la fabricación  
de partículas esferoidales de alúmina. Las partículas esfe  
roidales de alúmina presentan numerosas ventajas, particu-  
larmente cuando se emplean como catalizador, o como base o  
5                   soporte para catalizadores, en un tipo de operación de le-  
cho fijo. Cuando se emplean de este modo, dichas partículas  
permiten un llenado más uniforme del lecho, con lo cual se  
minimizan las variaciones en la caída de presión a través  
del lecho, y la tendencia de una corriente de sustancia reac  
10                   cionante a formar canales a través del lecho sin establecer  
un contacto efectivo con el catalizador se elimina sustan-  
cialmente. Además, las partículas esferoidales permiten la  
consecución de un lecho de catalizador más uniforme y llena  
do de modo compacto o apretado, y no existen en absoluto  
15                   aristas agudas que se puedan romper o desgastar alterando  
la compacidad del lecho. Esto tiene una importancia particu  
lar con respecto a la conversión catalítica de los gases de  
escape calientes procedentes de un motor de combustión inter  
na, en cuyo caso las partículas del catalizador, de lo con-  
20                   trario, tenderían a vibrar y eventualmente se desintegrarían  
bajo las sacudidas constantes de los gases de escape calien-  
tes y de velocidad variable.

                  Es un objeto de esta invención presentar un  
nuevo método para la fabricación de partículas esferoidales  
25                   de alúmina. Es un objeto adicional presentar un nuevo méto-  
do de fabricación por el cual las partículas esferoidales  
de alúmina producidas son térmicamente estables en las con-  
diciones encontradas en el tratamiento de los gases de esca  
pe calientes procedentes de un motor de combustión interna.  
30                   Es otro objeto de esta invención presentar un nuevo método

1 de fabricación por el cual se producen esferas de alúmina  
con un volumen de macroporos particularmente útil en el tra-  
tamiento de dichos gases de escape.

5 En uno de sus aspectos amplios, la presente  
invención incorpora un método de fabricación de partículas  
esferoidales de alúmina, que comprende: (a) mezclar una  
alúmina pulverizada, una sal de aluminio de un ácido fuerte,  
un agente tensioactivo soluble en agua y agua suficiente pa-  
ra producir una mezcla susceptible de extrusión; (b) agitar  
10 o amasar la mezcla durante un breve período hasta que la  
viscosidad decreciente de la mezcla se estabiliza y extruir  
la mezcla; (c) segmentar y redondear el producto extruido  
bajo la influencia centrífuga de un tambor giratorio; y (d)  
secar y calcinar el producto esferoidal resultante.

15 Preferiblemente, la alúmina pulverizada utili-  
zada en esta invención como material de partida es una alfa-  
alúmina monohidratada de la estructura de la boehmita tal  
como la que se recupera como subproducto en la hidrólisis  
de alcoholatos o alcóxidos de aluminio para producir alcoho-  
20 les. No obstante, la alúmina puede ser cualquiera de los di-  
versos óxidos de aluminio o geles de alúmina tales como boeh-  
mita, gibbsita, bayerita, y análogos. Pueden emplearse alú-  
minas activadas tales como las que se han tratado térmicamen-  
te con eliminación de al menos una porción del agua y/o de  
25 los grupos hidroxilo asociados comúnmente con ellas. De las  
alúminas activadas, son particularmente útiles como material  
de partida la gamma- y la eta-alúmina, preparadas por trata-  
miento térmico, respectivamente, de alúminas de los tipos  
boehmita y bayerita a 400-850°C.

30 Diversos agentes tensioactivos son útiles

1 en el método de esta invención, con inclusión de agentes  
tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos, con tal  
que los mismos no dejen ningún residuo perjudicial para el  
producto catalítico en su utilización propuesta. Agentes  
5 tensioactivos adecuados incluyen alcoholes  $C_3-C_{12}$ , poliéteres  
de alcoholes primarios lineales, dimetilsiliconas, copo-  
límeros de silicona-poliéter, así como los diversos y bien  
conocidos polioxietilen-alcoholifenoles, polioxietilen-ésteres  
de ácidos grasos, polioxietilen-alcoholes, polioxietilen-  
10 len-mercaptanos, polioxietilen-alcoholaminas, polioxietilen-  
-alcoholamidas, y análogos. Un poliéter de alcohol primario  
lineal, asequible bajo el nombre comercial de Antarox BL-  
240, es un agente tensioactivo particularmente adecuado.  
Preferiblemente, el agente tensioactivo se utiliza en una  
15 cantidad que comprende de 0,05 a 10% en peso de la mezcla  
a extraer.

De acuerdo con el método de esta invención,  
la mezcla a extraer comprende adicionalmente una sal de alu-  
minio de un ácido fuerte. Sales de aluminio adecuadas inclu-  
20 yen cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de alu-  
minio, y similares. Se prefiere el nitrato de aluminio. En  
cualquier caso, la alúmina y la sal de aluminio antes cita-  
das se emplean adecuadamente en una relación en peso de 5:1  
a 20:1.

25 De acuerdo con el método presente, se añade  
suficiente agua para formar una mezcla susceptible de extru-  
sión. Preferiblemente, se añade una cantidad de agua que  
forme una mezcla extruible y un producto extruido que tenga  
una pérdida de peso por calcinación a 900°C menor que 60%  
30 en peso, y más preferiblemente comprendida entre 15 y 45%

1 en peso. La mezcla que se considera en esta memoria tiene  
naturaleza tixotrópica, y es deseable agitar o amasar la  
mezcla sólo durante un breve período mientras disminuye la  
viscosidad de la mezcla, típicamente un período comprendido  
5 entre 5 y 35 minutos dependiendo del volumen de la mezcla,  
con poca o ninguna agitación o amasado después que la visco-  
sidad de la mezcla se ha estabilizado o ha alcanzado un es-  
tado estacionario. La operación de extrusión se efectúa ade-  
cuadamente con aparatos de extrusión comerciales. Por ejem-  
10 plo, la mezcla se trata continuamente a través de un cilin-  
dro por medio de un tornillo rotatorio, y se hace pasar a  
presión a través de una placa de matriz que comprende una mul-  
titud de aberturas uniformes diseñadas para producir piezas  
de determinada longitud de producto extruido que tienen for-  
15 ma y tamaño deseables, por ejemplo, de 0,08 a 1,27 cm de  
diámetro.

El producto extruido resultante, recuperado  
del extrusor en forma de hebras de longitud indefinida, es  
un material semiplástico, húmedo pero frágil, que se segmen-  
20 ta o rompe con facilidad en trozos de longitudes muy diver-  
sas. De acuerdo con la presente invención, el producto ex-  
truido se segmenta y redondea bajo la influencia centrífuga  
de un tambor o cubeta giratorios, procedimiento que se cono-  
ce en la técnica como marumerización. Si bien las hebras de  
25 producto extruido pueden segmentarse o romperse en trozos  
de longitud muy diversa o definida antes del tratamiento  
en el tambor giratorio, es una práctica preferida reunir las  
hebras y romper las mismas en segmentos bajo la fuerza cen-  
trífuga generada por el tambor giratorio, y los segmentos  
30 se voltean y compactan finalmente en partículas esferoida-

1 les de tamaño y forma sustancialmente uniforme. Cuando las  
partículas se voltean como un todo en el tambor giratorio,  
adquieren invariablemente una superficie periférica suave  
pero irregular o con concavidades, y en consecuencia una  
5 mayor superficie periférica que la que se obtendría en cual-  
quier otro caso. Esto tiene una importancia particular con  
respecto a la conversión catalítica de los gases de escape  
procedentes de un motor de combustión interna.

El producto esferoidal se seca subsiguiente-  
10 mente, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 100°  
y 150°C, al aire, y luego se calcina o se oxida a una tempe-  
ratura comprendida entre 525° y 1100°C. El procedimiento de  
calcinación se efectúa adecuadamente a una temperatura de  
525° a 775°C en aire que contiene de 1 a 5% en peso de va-  
15 por de agua, y a lo largo de un período comprendido entre 1  
y 4 horas. Es una práctica preferida calcinar el producto  
esferoidal en aire que contiene de 1 a 5% en peso de vapor  
de agua a una temperatura de 525° a 775°C, y calcinar des-  
pués de ello adicionalmente el producto al aire durante un  
20 período de 1 a 4 horas a una temperatura de 875° a 1100°C.

El tratamiento de calcinación mencionado úl-  
timamente tiene una doble finalidad. En primer lugar, sirve  
para precontraer las partículas esferoidales y evitar así  
una contracción subsiguiente y perjudicial cuando se dispo-  
25 nen en un lecho de catalizador fuertemente compactado y se ex-  
ponen a temperaturas extremadas tales como las que se encuen-  
tran, por ejemplo, en el tratamiento de los gases de escape  
procedentes de un motor de combustión interna. Y el trata-  
miento de calcinación tiene una ventaja adicional importan-  
30 te. Se ha encontrado que dicho tratamiento imparte caracte-

1 rísticas deseables de macroporosidad a las partículas esfe-  
roidales, con tal que dichas partículas esferoidales se ha-  
yan preparado en lo demás como se indica en esta memoria.  
Por ejemplo, a una temperatura de calcinación dada, cuando  
5 se excluyen de la mezcla de extrusión el agente tensioacti-  
vo o la sal de aluminio, se observan en un grado mucho me-  
nor las características deseables de macroporosidad. Las  
características de macroporosidad de las presentes partícu-  
las esferoidales precontraídas de esta invención incluyen  
10 un volumen total de macroporos comprendido dentro del inter-  
valo de 0,6 a 0,16 cm<sup>3</sup> por gramo, estando asociada sustan-  
cialmente la totalidad de dicho volumen con poros compendi-  
dos en el intervalo de 117 a 3500 Angstrom tal como se de-  
termina por un porosímetro de mercurio, y estando asociado  
15 al menos el 25% de dicho volumen con poros comprendidos en  
el intervalo de 300 a 3500 Angstroms.

En la conversión de los gases de escape pro-  
cedentes de un motor de combustión interna, se emplean ven-  
tajosamente otros componentes catalíticos en conjunción con  
20 las partículas esféricas de alúmina de esta invención para  
obtener una composición catalítica de resistencia mejorada  
a temperatura elevada. Otros componentes catalíticos inclu-  
yen los metales y los óxidos de metales de los Grupos IB,  
VIB, y VIII de la Tabla Periódica. Dichos componentes cata-  
25 líticos incluyen, así pues, cromo, molibdeno, wolframio,  
hierro, níquel, cobalto, platino, paladio, rodio, rutenio,  
iridio, osmio, cobre y análogos, bien sea en la forma oxida-  
da o en la reducida. Se entiende que aunque se obtiene una  
resistencia mejorada del catalizador a temperatura elevada,  
30 la actividad, estabilidad y temperatura de auto-iniciación,

1 la susceptibilidad al plomo y otras características de los  
diversos componentes catalíticos no son necesariamente equi-  
valentes.

5 En la conversión de los gases de escape pro-  
cedentes de un motor de combustión interna, la composición  
catalítica se dispone convenientemente en un recipiente o  
convertidor catalítico adecuado que puede ser de diseño de  
flujo directo, de flujo cruzado o de flujo radial, y que  
puede sustituir al o estar combinado con el silenciador de  
10 escape convencional. La inyección de aire suplementario an-  
tes de la entrada del convertidor, generalmente por medio  
de un aspirador o un compresor externo, puede ser necesaria  
o no dependiendo de las condiciones de operación del motor  
y/o de los componentes catalíticos particulares empleados.

15 Los ejemplos que siguen se presentan como  
ilustración del método de esta invención y no tienen por ob-  
jeto constituir una limitación indebida del alcance general-  
mente amplio de la invención tal como se establece en las  
reivindicaciones adjuntas.

#### 20 EJEMPLO I

En la fabricación de partículas esferoidales  
de alúmina de acuerdo con el método de esta invención, 1950  
ml de una solución acuosa de 180 g de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y 30 g  
de Antarox BL-240 (un agente tensioactivo no iónico de po-  
25 liéter de alcohol primario lineal) se amasó con 3 kg de una  
alfa-alúmina monohidratada finamente pulverizada, durante  
aproximadamente 30 minutos. La mezcla se extruyó luego a  
aproximadamente 11 atm para formar un producto extruido de  
aproximadamente 0,5 cm de diámetro. El producto extruido se  
30 cargó en el tambor de un "marumerizador" comercial y se hizo

1 girar el tambor alrededor de su eje vertical durante aproxi-  
madamente 50 segundos a 1100 revoluciones por minuto, 60 se-  
gundos a 550 revoluciones por minuto, y 60 segundos a 300  
5 revoluciones por minuto. Las esferas "marumerizadas" se re-  
cuperaron, se secaron a 125°C y se calcinaron. La calcina-  
ción se efectuó en una corriente de aire que contenía apro-  
ximadamente 3% en peso de vapor de agua durante aproximada-  
mente 2 horas a 650°C, y después de ello en aire seco a  
1023°C durante 2 horas.

10 EJEMPLO II

Las esferas de alúmina de este ejemplo se prepara-  
ron como se ha descrito en el Ejemplo I, excepto que las es-  
feras se secaron a 125°C y se calcinaron en una corriente de  
aire que contenía aproximadamente 3% en peso de vapor de  
15 agua durante 2 horas a 650°C. No se efectuó calcinación adi-  
cional alguna.

EJEMPLO III

En este ejemplo, las esferas se prepararon de nuevo  
como en el Ejemplo I, excepto que se empleó ácido nítrico  
en sustitución del nitrato de aluminio en la mezcla de ex-  
trusión, y se omitió el agente tensioactivo. Así, en la pre-  
paración de la mezcla de extrusión se amasó una solución  
20 acuosa de 1950 mililitros que contenía 1990 g de ácido nítri-  
co al 4%, con 3 kg de una alfa-alúmina monohidratada fina-  
mente pulverizada, durante aproximadamente 30 minutos. La  
25 mezcla se trató luego adicionalmente de la manera descrita.

EJEMPLO IV

Se prepararon de nuevo esferas de alúmina co-  
mo se ha descrito en el Ejemplo I, excepto que en este caso  
se omitió el agente tensioactivo de la mezcla de extrusión.  
30 Así, se amasaron 1950 ml de una solución acuosa que contenía

1 180 g de  $AL(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  con 3 kg de una alfa-alúmina monohidratada finamente pulverizada durante aproximadamente 30 minutos. La mezcla se trató luego adicionalmente de la manera descrita.

5 Las propiedades físicas del producto de alúmina esferoidal de cada uno de los ejemplos anteriores se presentan en la Tabla I a continuación.

T A B L A I

10

EJEMPLO	I	II	III	IV
Superficie específica, $m^2/g$	50		133	
Resistencia a la 15 compresión, kg	10,3	12,4	6,12	10,0
Densidad media a gra- nel, $g/cm^3$	0,751	0,643	0,758	0,778
Volumen de macropo- ros, $cm^3/g$	0,4838	0,0175	0,4916	0,4169
20 1750-58,333 A	0,0063	0,0065	0,0079	0,0042
300-1750 A	0,2240	0,0034	0,0477	0,0071
117-300 A	0,2535	0,0076	0,04360	0,4056

25

30

REIVINDICACIONES

1

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método para fabricar partículas de alúmina esferoidales que comprende: (a) mezclar una alúmina pulverizada, una sal de aluminio de un ácido fuerte, un agente tensioactivo soluble en agua, y cantidad suficiente de agua para producir una mezcla susceptible de extrusión;

15

(b) agitar o amasar la mezcla durante un breve período de tiempo hasta que la viscosidad decreciente de la mezcla se estabiliza, y extruir la mezcla; (c) segmentar y redondear el producto extruido bajo la influencia centrífuga de un tambor giratorio; y (d) secar y calcinar el producto esferoidal resultante.

20

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que la alúmina de la etapa (a) es alfa-alúmina monohidratada.


3ª.- El método de las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que la sal de aluminio de la etapa (a) es nitrato de aluminio.

25

4ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el agente tensioactivo de la etapa (a) es un poliéter de alcohol primario lineal.

5ª.- El método de cualquiera de las reivindi

30



1 caciones 1ª a 4ª, en el que la alúmina de la etapa (a) se  
emplea en una relación en peso comprendida entre 5:1 y 20:1  
con respecto a la sal de aluminio.

5 6ª.- El método de cualquiera de las reivindi-  
caciones 1ª a 5ª, en el que el agente tensioactivo de la  
etapa (a) comprende de 0,05 a 10% en peso de la mezcla.

7ª.- El método de cualquiera de las reivindi-  
caciones 1ª a 6ª, en el que la mezcla de la etapa (a) tiene  
una pérdida de peso por calcinación a 900°C menor que 60%  
10 en peso.

8ª.- El método de cualquiera de las reivindi-  
caciones 1ª a 7ª, en el que la calcinación de la etapa (d)  
se efectúa a una temperatura comprendida entre 525° y 1100  
°C.

15 9ª.- El método de cualquiera de las reivindi-  
caciones 1ª a 8ª, en el que la calcinación de la etapa (d)  
se efectúa durante un período comprendido entre 1 y 4 horas  
a una temperatura comprendida entre 525° y 775°C, en aire  
que contiene de 1 a 5% en peso de vapor de agua, y después  
20 de ello durante un período comprendido entre 1 y 4 horas a  
una temperatura comprendida entre 875° y 1100°C en aire.

10ª.- "UN METODO PARA FABRICAR PARTICULAS DE  
ALUMINA ESFEROIDALES".

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

1

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

5

Madrid, 11. MAY 1976

P.A.

10

Alberio *[Signature]*  
Por Poder *[Signature]*

15

20

25

30

*[Signature]* JMM/.