

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 449**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 37/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/08</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/18</b>	(2006.01)
<b>B01J 23/755</b>	(2006.01)
<b>B01J 25/02</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01)
<b>B01J 37/00</b>	(2006.01)
<b>C22C 1/08</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2013 E 13154293 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2764916**

54 Título: **Cuerpo de espuma metálica modificada superficialmente, procedimiento para su producción y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.11.2017**

73 Titular/es:  
**ALANTUM EUROPE GMBH (100.0%)  
Raiffeisenallee 6  
82041 Oberhaching, DE**

72 Inventor/es:  
**RADIVOJEVIC, DEJAN;  
NAUMANN, DIRK;  
SABERI, SHADI;  
BAE, JUNGSUK y  
POSS, RENÉ**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 641 449 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Cuerpo de espuma metálica modificada superficialmente, procedimiento para su producción y su uso

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un cuerpo de espuma metálica.

5 Los catalizadores de Raney se usan a menudo en forma de polvo para realizar la hidrogenación de diversos compuestos, por ejemplo, la hidrogenación de compuestos de carbonilo. Los catalizadores de Raney que también se denominan catalizadores de metal de esponja o esqueleto activado están hechos de una aleación de al menos un metal catalíticamente activo y al menos un metal que puede ser lixiviado por álcalis. El aluminio se utiliza principalmente como el componente de la aleación alcalina-soluble, pero otros metales como el cinc y el silicio se pueden utilizar también. Al poner un medio alcalino en contacto con la aleación, los componentes lixiviables se disuelven y, a menudo, se obtiene un material catalíticamente activo. Sin embargo, los catalizadores de Raney en forma de polvo tienen la desventaja de que tienen que separarse del medio de reacción después de la conversión catalítica en los procesos continuos y discontinuos. Esto requiere de tiempo y es costoso. Se han utilizado otras formas. Por ejemplo, el documento JP 07206737 A2 describe el uso de catalizadores esféricos de Raney a base de cobre, que preferiblemente contienen también hierro, y como componente lixiviable, aluminio. El método se puede ejecutar usando un lecho de catalizador fijo.

Se han realizado varios intentos para mejorar catalizadores de Raney, desde el punto de vista de la inmovilización de la fase activa o, al menos, alternativos. Dado que se encontró que una grave desventaja radica en la alta densidad aparente de los catalizadores de Raney y, por lo tanto, en la actividad relativamente baja con respecto al peso del metal catalíticamente activo que se usa, se han hecho intentos para reducir la densidad aparente.

20 En los documentos DE 199 33 450 A y EE.UU. 6 747 180 B2 se describen catalizadores metálicos en forma de cuerpos huecos, preferiblemente en forma de esferas huecas.

El documento de EE.UU. 6.486.366 B1 describe el uso de catalizadores de Raney en forma de cuerpos huecos para producir alcoholes por hidrogenación de compuestos de carbonilo. Para la producción de los catalizadores utilizados, se deposita una mezcla de un polvo de aleación de un metal catalíticamente activo y un metal lixiviable, preferiblemente aluminio, un aglutinante orgánico y opcionalmente un aglutinante inorgánico, agua y promotores sobre esferas que consisten en un material térmicamente desprendible. Preferiblemente, se pueden usar esferas de espuma de poliestireno. La deposición de la mezcla que contiene la aleación metálica sobre las esferas de polímero se puede llevar a cabo preferiblemente en un lecho fluidizado. Las esferas de espuma de polímero recubiertas se calcinan a alta temperatura con el fin de separar térmicamente la espuma de polímero y recocer el metal. Después de la calcinación, los cuerpos esféricos huecos se activan por tratamiento con soluciones cáusticas, preferiblemente hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos en agua, para obtener un material catalíticamente activo.

Los mismos inventores indicaron en el documento de EE.UU. 2009/0018366 A1 que esta tecnología puede aplicarse a una amplia gama de objetos de cuerpo hueco y no sólo de esferas, pero también se observó que la desventaja de esta tecnología es la mayor dificultad de producir las esferas huecas activadas. En particular, la producción de esferas huecas activadas puede ser crítica entre el momento en que el portador de espuma de poliestireno ha sido quemado y el resto de la envoltura metálica que contiene la aleación está estabilizado. Por lo tanto, se sugiere en el documento de EE.UU. 2009/0018366 A1 producir en su lugar un catalizador de metal soportado en el que el soporte está recubierto con una aleación que contiene la sustancia para formar un soporte revestido. Aunque se mencionan numerosos soportes, las espumas metálicas no se mencionan.

40 B. Monnerat, L. Kiwi-Minsker, A. Renken en Chemical Engineering Science, vol. 56 (2001) páginas 633-639, describen la producción de hidrógeno mediante craqueo catalítico de metano sobre gasa de níquel bajo la operación periódica del reactor. Con el fin de aumentar la superficie específica del metal de Ni a granel, se formó una capa de tipo Raney sobre la superficie externa de la gasa de Ni. Con este fin, se formó una aleación de Al-Ni sobre la superficie de gasa de Ni y se separó selectivamente Al de la aleación mediante una solución acuosa de hidróxido de potasio. Se menciona que la superficie de la capa exterior tiene las propiedades del níquel de Raney. No se mencionan detalles sobre la formación de la aleación.

Los documentos CN 101 549 297 A, CN 101 537 360 A y CN 101 537 361 A se refieren a métodos de preparación de catalizadores de níquel raney de lecho fijo a base de espumas metálicas. El documento de EE.UU. 2.895.819 describe un método para preparar una espuma de metal catalítico y un método para utilizar dicho material. Este documento se refiere al uso de una espuma de aleación metálica que consiste en níquel y un metal o metales que pueden ser fácilmente eliminados de la aleación. El documento de EE.UU. 6.051.117 se refiere a un artículo de metal perforado y poroso que comprende una espuma metálica delgada y flexible de poros pequeños, en la que el artículo puede estar provisto de un recubrimiento electrocatalítico. El documento de EE.UU. 2008/0171218 A1 se refiere a cuerpos de espuma metálica que tienen una estructura porosa abierta así como a un método para su producción en el que se han de proporcionar tales cuerpos de espuma metálica que consiguen una resistencia a la oxidación incrementada y/o una resistencia a la corrosión incrementada.

Un objeto subyacente a la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un material de tipo Raney, es decir, un material en el que el área superficial se ha incrementado por lixiviación de uno o más componentes a partir de un

material de partida, en el que puede diseñarse una estructura superficial de tipo Raney de una manera altamente controlable y que preferiblemente permite su uso eficiente y conveniente como un precursor para un catalizador en una variedad de reacciones químicas, incluyendo una fácil separación de los productos de reacción.

5 Este objeto se consigue mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se indican en las reivindicaciones dependientes.

10 En general, el primer material metálico contiene preferiblemente al menos un metal que se usa en diversas aplicaciones (por ejemplo, catálisis) y que puede crear fases de aleación lixiviable, por ejemplo con aluminio. El primer material metálico contiene al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Ni, Fe, Cr, Co, Cu, Ag, Au, Pt y Pd. Preferiblemente, el primer material metálico contiene al menos un metal seleccionado entre Ni, Cr, Co, Cu y Ag. El primer material metálico puede estar presente como un solo metal, por ejemplo Ni, o si están presentes varios metales, por ejemplo como una aleación que contiene uno o más de estos metales que podrían estar compuestos de una o más fases intermetálicas. El primer material metálico puede contener, sin embargo, también metales lixiviables, como, por ejemplo, Al, Si o Zn.

15 El Al se usa como segundo material metálico. Por ejemplo, si se calienta el polvo de Al que se ha esparcido sobre una espuma de Ni para permitir la aleación, pueden formarse diversas especies intermetálicas que contienen Al, en una etapa de aleación que difiere en su capacidad de lixiviación. En la presente memoria, la expresión "compuesto metálico" ha de interpretarse ampliamente y comprende un solo metal y compuestos intermetálicos. Ejemplos particulares de compuestos metálicos lixiviables son Al (aluminio),  $Ni_2Al_3$  y  $NiAl_3$ .

20 Las condiciones de aleación se eligen de acuerdo con los diagramas de fases de los materiales implicados. Por ejemplo, en el caso de la aleación que implica Ni y Al, las condiciones de aleación se eligen de acuerdo con el diagrama de fases de Ni-Al con el fin de maximizar la formación de compuestos ricos en Al y lixiviables (es decir,  $NiAl_3$  y  $Ni_2Al_3$ ) según Lei et al. (cf. Applied Catalysis A: General 214 (2001) 69-76).

25 En una realización preferida, el primer material metálico contiene o consiste esencialmente en Ni. En este documento, el término "mezcla" debe ser interpretado ampliamente y cubre aleaciones o mezclas físicas simples. En la presente memoria, la expresión "consiste esencialmente en" se refiere al caso en el que los elementos promotores también podrían estar presentes en una cantidad menor para mejorar las características deseadas del cuerpo de espuma.

La expresión "consiste esencialmente en" debe interpretarse de modo que no se excluya la presencia de una cantidad menor de otros elementos, en particular elementos metálicos.

30 A saber, pueden usarse promotores, es decir, elementos promotores que mejoran las características deseadas del cuerpo de espuma metálica modificada, en particular en la piel de aleación. Los promotores pueden ser, por ejemplo, cromo, manganeso, hierro, vanadio, tantalio, titanio, tungsteno, molibdeno, renio y/o metales del grupo del platino, germanio, estaño, antimonio o bismuto. La cantidad de promotor en el cuerpo de espuma metálica modificada en superficie puede variar en gran medida, ya que depende del tipo de promotor y de su uso pretendido, pero está en general en el intervalo de hasta 20% en peso, preferiblemente, hasta 5% en peso, basado en el peso total de la piel de aleación. Por ejemplo, si se utiliza Cr o Mo como promotor, su cantidad está frecuentemente en el intervalo de 2 a 3% en peso.

La espuma metálica modificada en superficie se obtiene modificando la superficie de un cuerpo de espuma metálica (a).

40 Los cuerpos de espuma metálicos se conocen como tales. Preferentemente, se utilizan espumas metálicas reticuladas. Además, estos cuerpos de espuma metálicos pueden obtenerse por una diversidad de métodos. Por ejemplo, se puede recubrir una espuma de polímero orgánico con un primer material metálico en el que después de retirar la espuma de polímero orgánico, por ejemplo, quemándola a una temperatura elevada o retirándola con un disolvente adecuado. El recubrimiento puede conseguirse poniendo la espuma de polímero orgánico en contacto con una solución o suspensión que contiene el primer material metálico. Esto puede llevarse a cabo convenientemente, por ejemplo, por pulverización de la espuma de polímero orgánico con o por inmersión en una solución o suspensión correspondiente que contiene el primer material metálico. Alternativamente, podría llevarse a cabo una deposición seca, por ejemplo, por deposición química en fase vapor del primer material metálico.

50 En una realización preferida de la presente invención, el cuerpo de espuma metálica (a) usado se puede obtener recubriendo una espuma de poliuretano (PU) con el primer material metálico y después quemando la espuma de poliuretano (PU). El recubrimiento se efectúa preferiblemente mediante una deposición electrolítica del primer material metálico sobre la espuma de poliuretano (PU). Con este fin, la superficie de la espuma de poliuretano se vuelve conductiva por una medida conocida antes de que se lleve a cabo la deposición electrolítica.

55 Para el propósito de la presente invención, se ha encontrado especialmente ventajoso cuando la espuma metálica (a) tiene un tamaño de poro entre 100 y 5000  $\mu m$ , preferiblemente entre 450 y 4000  $\mu m$  e incluso más preferiblemente entre 450 y 3000  $\mu m$ , y un espesor de puntal en el intervalo de 5 a 60  $\mu m$ , preferentemente de 10 a 30  $\mu m$ , una densidad de espuma aparente en el intervalo de 300 a 1200  $kg/m^3$ , una superficie específica en el

intervalo de 100 a 20000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 1000 a 6000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, y una porosidad en el intervalo de 0,50 a 0,95.

5 El tamaño de poro se determina en general por el método de análisis Visiocell de Recticel que se describe en "The Guide 2000 of Technical Foams", libro 4, parte 4, páginas 33-41. En particular, se determina el tamaño de poro con una medición óptica del diámetro de la celda mediante la superposición de anillos calibrados, impresos sobre papel transparente, sobre la celda seleccionada. La medición del tamaño de poro se realiza al menos para cien celdas diferentes con el fin de obtener un valor medio de diámetro de celda.

La densidad aparente se determina como el peso por unidad de volumen de acuerdo con la norma ISO 845.

10 La determinación del área superficial de las espumas considera en general el hecho de que el límite inferior de las superficies BET determinadas experimentalmente es de aproximadamente 0,01 m<sup>2</sup>/g, con lo que el margen de error es de aproximadamente 0,005 m<sup>2</sup>/g. Por lo tanto, en general, el área superficial de las espumas que implican áreas de superficie más pequeñas requiere el uso de métodos numéricos como una aproximación en la que los métodos numéricos se basan en supuestos específicos.

15 Por lo tanto, se determinó el área geométrica de la superficie (GSA) de las espumas de base usando exploraciones de espuma 2-D y métodos numéricos. En particular, se determinó el GSA usando una técnica de formación de imágenes de la siguiente manera: Se coloca una muestra de espuma (20 x 20 mm) con endurecedor (mezcla de resina y endurecedor epoxi en una proporción en peso de 10:3) en un soporte. La muestra se endurece durante 30 minutos a una temperatura del horno de 70°C. La muestra de espuma es pulida usando un disco de pulido y agua. La captura y procesamiento de las imágenes se realiza con el software "Inner View". Las imágenes se capturan de 20 36 distritos (un distrito es 1,7 x 2,3 mm) y el análisis de las imágenes capturadas se hace con el software. Se eliminan tres máximos y tres mínimos y se realiza una evaluación de GSA basada en 30 distritos de acuerdo con la ecuación:

$$(A_s/V) = \Sigma(P_s/A_{total})/l$$

- Área de la sección transversal (A<sub>total</sub>)

25 - Área del puntal por área de la sección transversal (A<sub>s</sub>)

- Perímetro con puntal por área de la sección transversal (P<sub>s</sub>)

La superficie específica (BET) de los cuerpos de espuma modificados se determina según la norma DIN 9277 por adsorción de gas.

La porosidad (en %) se calcula mediante la siguiente ecuación:

30 
$$\text{Porosidad (\%)} = 100/VT \times (VT - W(1000/\rho)),$$

en la que VT es el volumen de la muestra de lámina de espuma, unidad [mm<sup>3</sup>]; W es el peso de la muestra de la lámina de espuma, unidad [g] y ρ es la densidad del material de espuma.

35 El espesor del puntal se obtuvo como el valor medio utilizando la microtomografía de rayos X de acuerdo con Salvo et al. (cf. Salvo, L., Cloetens, P., Maire, E., Zabler, S., Blandin, JJ, Buffière, JY, Ludwig, W., Boller, E., Bellet, D. y Jossier, C. 2003, "X-ray micro-tomography as an attractive characterization technique in materials science", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 200 273-286), que proporciona una visualización 3D de la microestructura de la espuma. Para cada puntal, se calcula un diámetro hidráulico equivalente (diámetro igual a un cilindro de la misma sección transversal) y se hace una media estadística sobre un gran número de puntales. El espesor del puntal se obtiene entonces a partir de los diámetros hidráulicos según el método anteriormente mencionado de Salvo et al. como se indica a continuación, con lo que se utiliza la espuma de Ni como ejemplo 40 ilustrativo:

Densidad de área de espuma (AD) [kgNi/m<sup>2</sup> espuma/Espesor de espuma (FT) [m] = X (kgNi/m<sup>3</sup> de espuma)

X [kgNi/m<sup>3</sup> de espuma]/Densidad de níquel [kgNi/m<sup>3</sup> de Ni sólido] = Y [sin dimensión]

Área superficial geométrica (GSA) = m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>

45 → Espesor del puntal de espuma [m] = Y/GSA

Un ejemplo ilustrativo para espuma de Ni de 580 μm es como sigue:

AD = 450 g/m<sup>2</sup>; FT = 0,0017 m; Densidad de níquel = 8900 kg/m<sup>3</sup>; GSA = 3100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>

450 [gNi/m<sup>2</sup>]/0,0017 [m] = 265 kgNi/m<sup>3</sup> de espuma

$265 \text{ [kgNi/m}^3 \text{ de espuma]}/8900 \text{ [kg/m}^3 \text{ de Ni sólido]} = 0,03 \text{ m}^3 \text{ de Ni sólido/m}^3 \text{ de espuma}$

$1 \text{ m}^3 \text{ de espuma tiene un área superficial de } 3100 \text{ m}^2$

$\text{Espesor del puntal de Ni sólido [m]} = 0,03/3100 \text{ [m}^2/\text{m}^3] = \sim 10 \text{ micras}$

5 La espuma metálica aleada obtenida en la etapa (c) y el cuerpo metálico modificado en la superficie contienen en general un núcleo no modificado y una piel de aleación. El núcleo del cuerpo metálico modificado superficialmente consiste así en una espuma metálica que tiene un tamaño de poro entre 100 y 5000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 450 y 4000  $\mu\text{m}$  e incluso más preferiblemente entre 450 y 3000  $\mu\text{m}$ , y un espesor de puntal en el intervalo de 5 a 60  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 30  $\mu\text{m}$ , una densidad aparente en el intervalo de 300 a 1200  $\text{kg/m}^3$ , una superficie geométrica en el intervalo de 100 a 20000, preferiblemente de 1000 a 6000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , y una porosidad en el intervalo de 0,50 a 0,95.

10 El cuerpo de espuma metálica modificada superficialmente tiene preferentemente una superficie específica (BET según DIN 9277, utilizando muestras de espuma de hasta 2 g) de 1 a 150  $\text{m}^2/\text{g}$  y, más preferiblemente, de 10 a 100  $\text{m}^2/\text{g}$  de la espuma modificada en la región superficial.

15 La espuma metálica modificada en la superficie muestra propiedades especialmente ventajosas cuando el espesor de la piel de aleación está en el intervalo de hasta 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 5 a 50  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 5 a 30  $\mu\text{m}$ , e incluso más preferiblemente en el intervalo de 5 a 20  $\mu\text{m}$ . Esto proporciona un equilibrio óptimo entre la estabilidad mecánica de la espuma metálica modificada superficialmente y las propiedades superficiales deseadas, por ejemplo, de las propiedades catalíticas.

20 En general, el espesor de la piel de aleación está relacionado con el grosor del puntal. A este respecto, es preferible, cuando la piel de aleación tiene un espesor de 5 a 70%, preferiblemente de 40 a 60% e incluso más preferiblemente de 45 a 55% de un grosor de puntal medio de 30  $\mu\text{m}$ .

25 En el presente procedimiento, se utiliza un cuerpo de espuma metálica (a) que tiene tamaños de poro comprendidos entre 100 y 5000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 450 y 3000  $\mu\text{m}$  y un espesor de puntales en el intervalo de 5 a 60  $\mu\text{m}$ . Además, la densidad de la aleación está preferiblemente en el intervalo de 5000 a 8000  $\text{kg/m}^3$ . La densidad de espuma aparente se encuentra en el intervalo de 300 a 1200  $\text{kg/m}^3$ . La superficie geométrica de la espuma metálica preferida está en el intervalo de 100 a 20000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , preferiblemente de 1000 a 6000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , y la porosidad en el intervalo de 0,50 a 0,95.

30 Los términos "lixiviable" y "compuesto metálico lixiviable" deben entenderse ampliamente. Se incluye cualquier compuesto metálico que pueda eliminarse, es decir, lixiviarse, mediante la interacción con un medio químico adecuado. Por ejemplo, en el caso de compuestos metálicos de Al y Ni,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  y  $\text{NiAl}_3$  se consideran compuestos metálicos lixiviables mientras que  $\text{NiAl}$  no se considera un compuesto metálico lixiviable. Un medio químico adecuado, es decir, un agente (en lo sucesivo se utiliza también la expresión "agente de lixiviación") que es capaz de lixiviar el metal lixiviable, puede ser un medio ácido, alcalino o complejante. "Medio complejante" se refiere en este documento a un medio que comprende un agente complejante para el metal lixiviable.

35 La etapa de lixiviación, es decir, la etapa (d), se lleva a cabo usando una solución acuosa de 1 a 10 M de NaOH a una temperatura entre 20 y 98°C, preferiblemente a una temperatura entre 50 y 95°C durante un período de 1 a 15 minutos, preferiblemente de 2 a 10 minutos. Por ejemplo, en el caso en que el compuesto metálico lixiviable contenga o consista en Al, se puede utilizar ventajosamente una solución 5 M de NaOH a 90°C durante 3 a 5 minutos para la etapa de lixiviación.

40 La aplicación de un segundo material metálico en la etapa (b) puede realizarse por muchos métodos diferentes, tales como laminar o sumergir el cuerpo de espuma metálica (a) en el segundo material metálico, o pulverizar o verter el segundo material metálico sobre el cuerpo de espuma (a) en forma de un polvo.

45 El mejor método es aplicar el segundo material metálico sobre la espuma de soporte pulverizando o vertiendo un polvo sobre el soporte cuando el soporte sea, por ejemplo, transportado sobre una cinta. Preferiblemente, el segundo material metálico se utiliza en forma de un polvo con un tamaño de partícula medio en el intervalo de 30 a 50  $\mu\text{m}$ .

En el procedimiento de la invención, en la etapa (b), la superficie del cuerpo de espuma metálica (a) se recubre con un aglutinante orgánico y un polvo del segundo material metálico.

50 El aglutinante se utiliza usualmente en una cantidad tal que el espesor de la capa aglutinante sobre el cuerpo de espuma esté usualmente en el intervalo de 10 a 60  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 30  $\mu\text{m}$ .

Una ventaja particular de la presente invención es que la estructura de la espuma metálica modificada en superficie puede diseñarse de una manera predecible. Esto puede conseguirse, por ejemplo, mediante una elección adecuada del primer material metálico y del segundo material metálico. En particular, la elección del segundo material metálico permite controlar la capacidad de lixiviación y, por tanto, la morfología de la piel de aleación finalmente obtenida.

En un procedimiento preferido, se obtiene una aleación (c) con una capacidad de lixiviación deseada del metal lixiviable ajustando una temperatura y tiempo de aleación así como una temperatura y tiempo de enfriamiento rápido.

5 Preferiblemente, la composición del segundo material metálico se ajusta de este modo para que tenga una capacidad de lixiviación específica. Además, es preferible controlar la composición de la aleación formada en la etapa (c) de tal manera que las propiedades de lixiviación puedan controlarse para obtener una estructura de superficie porosa deseada en la que se realice la aleación a una temperatura elevada seguido por una etapa de enfriamiento rápido para obtener una zona de aleación de superficie que muestre un comportamiento específico bajo la lixiviación.

10 De acuerdo con la presente invención, se utiliza Al como segundo material metálico. La formación de una aleación del primer material metálico y del segundo material metálico como una piel de aleación del cuerpo de espuma metálica se forma entonces calentando la espuma metálica obtenida en la etapa (b) hasta un intervalo de temperatura de 650 a 730°C, preferiblemente hasta un intervalo de temperatura de 660 a 710°C.

15 Aún más preferiblemente, durante el calentamiento para obtener una aleación, la temperatura se incrementa continuamente hasta los intervalos antes mencionados y se mantiene durante un tiempo de retención de hasta 15 minutos, por ejemplo en un intervalo de temperaturas de 660 a 710°C. A continuación se enfría la espuma metálica revestida y calentada. Esto puede conseguirse permitiendo que la espuma metálica se enfríe, por ejemplo a temperatura ambiente, simplemente deteniendo el calentamiento. Preferiblemente, sin embargo, el enfriamiento es asistido por la aplicación apropiada de un medio de enfriamiento. De este modo, se puede ajustar la proporción de componentes metálicos lixiviables e inaccesibles en la aleación formada.

20 Los medios de enfriamiento pueden ser gases como, por ejemplo, argón o nitrógeno o líquidos, tales como, por ejemplo, agua, preferiblemente agua desgaseada. Entre los medios de enfriamiento, se prefiere el uso de un líquido.

En otro procedimiento preferido, el primer material metálico comprende o está constituido por níquel.

25 La presencia de promotores puede ser ventajosa. Por lo tanto, en una realización preferida del procedimiento al menos un elemento promotor se aplica en el paso (b) a la superficie del cuerpo de espuma (a) y/o en una etapa adicional (e) al cuerpo de espuma obtenido en la etapa (d).

El cuerpo de espuma metálica modificado en superficie obtenido siguiendo los procedimientos de acuerdo con la presente invención se puede usar en muchos procesos químicos y físicos.

30 Los procesos físicos son en particular procesos de adsorción o de absorción. Ejemplos de ello son la extracción y recuperación de metales de las corrientes de desechos líquidos en aplicaciones farmacéuticas, de refinación e industriales.

35 El cuerpo de espuma metálica modificado en superficie obtenido siguiendo la presente invención también puede utilizarse como un componente en formulaciones de catalizador para numerosas reacciones químicas catalizadas que implican en particular compuestos orgánicos, por ejemplo hidrogenación, isomerización, hidratación, hidrogenolisis, aminación reductora, alquilación reductora, deshidratación, oxidación, deshidrogenación, reordenación y otras reacciones.

Puede usarse en un proceso de adsorción o de absorción o como un componente para un material catalíticamente activo en un proceso químico. El proceso químico puede ser la hidrogenación de un compuesto químico.

40 Otras aplicaciones incluyen como un componente en la formulación de catalizador final el uso en un proceso de hidrogenación selectiva de carbonilos, olefinas, anillos aromáticos, nitrilos, compuestos nitro, etc. En principio, los cuerpos de espuma metálica modificados superficialmente se pueden usar para todas las reacciones de hidrogenación de tipo Raney. Ejemplos concretos son la hidrogenación de grupos nitro a aminas, la hidrogenación de grupos carbonilo, la hidrogenación de polioles, la hidrogenación de nitrilos grasos a aminas grasas, alquilación reductora, hidrogenación de nitrilos a aminas, deshidrogenación de alcoholes, alquilación reductora, hidrogenación de olefinas a alcanos, y la hidrogenación de azida y olefina. El proceso químico es preferiblemente la hidrogenación de compuestos carbonilo.

45 A este respecto, debe observarse que el cuerpo de espuma metálica modificada superficialmente obtenida siguiendo el procedimiento de acuerdo con la presente invención permite fácilmente adaptarse a las necesidades de un proceso químico específico. Puesto que la modificación de la superficie tal como se describe en el presente documento se puede conseguir fácilmente, es posible obtener, por ejemplo, cuerpos de espuma metálica modificados superficialmente catalíticamente activos con actividad catalítica diferente. Mediante la combinación de varios de estos cuerpos de espuma metálicos se puede obtener un material catalíticamente activo en el que la actividad catalítica se pueda ajustar según sea necesario. Por ejemplo, se sabe que el perfil de temperaturas en un reactor químico podría no ser uniforme. La invención permite en este caso que un material catalíticamente activo con una actividad catalítica local ajustada de forma correspondiente pueda proporcionarse combinando cuerpos de  
50 espuma metálica con actividades catalíticas adecuadamente ajustadas. Por ejemplo, la actividad catalítica podría  
55

aumentar desde la pared hasta el interior de un reactor químico para tener en cuenta una temperatura más baja en el interior del reactor químico.

- 5 Los cuerpos de espuma de metal modificado superficialmente siguiendo el procedimiento de acuerdo con la presente invención muestran una alta porosidad, son ligeros y tienen una gran superficie. Además, revelan una buena homogeneidad estructural en cada una de la piel de aleación modificada y el cuerpo de espuma metálica no modificado que comprende el primer material metálico. En lo que se refiere a las características de flujo, masa y transferencia de calor, las espumas metálicas modificadas superficialmente permiten una baja caída de presión, una mezcla de flujo mejorada, altas velocidades de transferencia de calor y de transferencia de masa, alta conductividad térmica y baja resistencia a la difusión debido a la delgada capa modificada.
- 10 La invención tiene varias ventajas. La invención permite producir componentes para un catalizador que se utiliza en un proceso químico con una alta estabilidad mecánica y una estructura superficial muy definida de la capa exterior activada y un alto nivel de porosidad. Además, la invención permite un porcentaje relativamente alto de material activado y una gran cantidad de área superficial activa en relación con el volumen total del catalizador. El cuerpo de espuma metálica modificado en superficie obtenido siguiendo el procedimiento de acuerdo con la presente invención
- 15 permite a este respecto una buena transferencia de material a través de ella mientras el material transferido puede entrar en contacto con sitios catalíticos. Además, el uso del cuerpo de espuma de la presente invención permite evitar la canalización. Dado que el procedimiento de la invención permite una mejor lixiviación, el cuerpo de espuma metálica modificada en superficie de la presente invención puede, en realizaciones de la presente invención, ser también formado de una manera conveniente in situ en un reactor químico.
- 20 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención y no pueden ser interpretados como limitativos de la presente invención.

#### Ejemplo 1

25 Un cuerpo de espuma de Ni con dimensiones de 75 mm x 75 mm x 1,7 mm con un área superficial de 0,0222 m<sup>2</sup>/g, que corresponde a una densidad superficial de 450 g/m<sup>2</sup> y poros con un tamaño medio de poro de 580 μm y una porosidad de 93,8%, un espesor de puntal de 10 μm, una densidad aparente de 552 kg/m<sup>3</sup> y una superficie geométrica (GSA) de 3100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, se pulverizó con una solución acuosa al 1% en peso de polivinilpirrolidona como aglutinante. El aglutinante se utilizó en una cantidad para obtener una capa final con un espesor de la polivinilpirrolidona de 15 μm.

30 Después de secar el cuerpo de espuma de Ni pulverizado a temperatura ambiente, el cuerpo de espuma revestido con aglutinante se recubrió con un polvo de Al con un diámetro medio de partícula de 30 a 50 μm. Con este fin, el polvo de Al se vertió sobre el cuerpo de espuma revestido con aglutinante en una cantidad tal que la relación en peso de polvo/espuma era "1". La espuma metálica revestida se hizo vibrar de manera que el polvo de Al pudiera distribuirse uniformemente sobre la estructura de poro abierto.

35 El aglutinante se eliminó luego calentando en una atmósfera de hidrógeno con una velocidad de calentamiento de 5 K/min hasta 600°C. La temperatura se mantuvo entonces a 600°C durante 0,5 horas.

A continuación se formó una aleación de Ni-Al calentando continuamente con una velocidad de calentamiento de 5 K/min a una temperatura de 700°C. Después de alcanzar esta temperatura, el cuerpo de espuma calentado se enfrió entonces a temperatura ambiente por enfriamiento natural. De este modo fue posible obtener una capa de composición de Ni:Al al 50:50% en peso sobre el cuerpo de espuma.

40 El cuerpo de espuma enfriado se trató entonces con una solución 5 M de NaOH a 70°C durante 3 a 5 minutos.

Como resultado, se obtuvo un cuerpo de espuma metálica modificada en superficie. El cuerpo de espuma metálica modificada en superficie obtenida tenía una piel de aleación con un espesor de hasta 10 μm y una superficie específica (BET) de 57,4 m<sup>2</sup>/g, determinada mediante medición BET según DIN 9277 por adsorción de gas.

#### Ejemplo 2

45 A menos que se especifique lo contrario, se repitió el Ejemplo 1 con la diferencia de que una espuma de NiCrAl (73% en peso, % de Ni, 21% en peso, % de Cr y 6% en peso de Al). Además, la aleación se efectuó en una atmósfera de Ar a 900°C durante 30 minutos.

50 Un cuerpo de espuma de NiCrAl con unas dimensiones de 75 mm x 75 mm x 1,7 mm con una superficie de 0,00084 m<sup>2</sup>/g, correspondiente a una densidad superficial de 1180 g/m<sup>2</sup> y poros con un tamaño medio de poro de 580 μm y una porosidad de 89,6%, un espesor de puntal de 15 μm, una densidad aparente de 821 kg/m<sup>3</sup>, y una superficie geométrica (GSA) de 6860 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> se pulverizó con una solución acuosa al 1% en peso de polivinilpirrolidona como aglutinante. El aglutinante se utilizó en una cantidad para obtener una capa final con un espesor de la polivinilpirrolidona de 15 μm.

## ES 2 641 449 T3

5 Después de secar el cuerpo de espuma de Ni pulverizado a temperatura ambiente, el cuerpo de espuma revestido con aglutinante se recubrió con un polvo de Al con un diámetro de partícula promedio de 30 a 50  $\mu\text{m}$ . Con este fin, el polvo de Al se vertió sobre el cuerpo de espuma revestido con aglutinante en una cantidad tal que la relación en peso de polvo/espuma era "1". La espuma metálica revestida se hizo vibrar de manera que el polvo de Al pudiera distribuirse uniformemente sobre la estructura de poro abierto.

El aglutinante se eliminó luego calentando en una atmósfera de hidrógeno con una velocidad de calentamiento de 5 K/min hasta 600°C. La temperatura se mantuvo entonces a 600°C durante 0,5 horas.

10 A continuación se formó una aleación de Ni-Al calentando continuamente con una velocidad de calentamiento de 5 K/min a una temperatura de 900°C. Después de alcanzar esta temperatura, el cuerpo de espuma calentado se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos y después se enfrió a temperatura ambiente por enfriamiento natural.

El cuerpo de espuma enfriado se trató entonces con una solución 5 M de NaOH a 70°C durante 3 a 5 minutos.

15 Como resultado, se obtuvo un cuerpo de espuma metálica modificada en superficie. El cuerpo de espuma metálica modificado en superficie obtenido tenía una piel de aleación con un espesor de hasta 10  $\mu\text{m}$  y una superficie específica (SSA) de 10,8  $\text{m}^2/\text{g}$ , determinada mediante medición BET según DIN 9277 por adsorción de gas.



**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento que comprende las etapas de:

5 (a) proporcionar un cuerpo de espuma metálica que tiene un tamaño de poro entre 100 y 5000  $\mu\text{m}$ , un espesor de puntal en el intervalo de 5 a 60  $\mu\text{m}$ , una densidad aparente en el intervalo de 300 a 1200  $\text{kg}/\text{m}^3$ , una superficie geométrica en el intervalo de 100 a 20000  $\text{m}^2/\text{m}^3$  y una porosidad en el intervalo de 0,50 a 0,95 y que comprende un primer material metálico, en el que el primer material metálico contiene al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Ni, Fe, Cr, Co, Cu, Ag, Au, Pt y Pd;

10 (b) aplicar un segundo material metálico que es diferente del primer material metálico sobre una superficie del cuerpo de espuma metálica, en el que la superficie del cuerpo de espuma metálica (a) está recubierta con un aglutinante orgánico y un polvo del segundo material metálico y en el que se utiliza aluminio como el segundo material metálico;

15 (c) formar una piel de aleación del cuerpo de espuma metálica obtenido en la etapa (b) mediante la aleación del primer material metálico y el segundo material metálico, donde la formación de una aleación del primer material metálico y del segundo material metálico como una piel de aleación del cuerpo de espuma metálica se forma calentando la espuma metálica obtenida en la etapa (b) hasta un intervalo de temperatura de 650 a 730°C; y

(d) tratar el cuerpo de espuma metálica aleada obtenido en la etapa (c) con una solución acuosa de NaOH de 1 a 10 M a una temperatura entre 20 y 98°C durante un período de 1 a 15 minutos.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metal se selecciona entre Ni, Cr, Co, Cu y Ag.

20 3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el cuerpo de espuma metálica (a) se puede obtener recubriendo espuma de poliuretano (PU) con el primer material metálico y luego quemando la espuma de poliuretano (PU).

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (c) se ajustan una temperatura y un tiempo de aleación así como un tiempo de enfriamiento rápido.

25 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 4, en el que el primer material metálico comprende o está constituido por níquel.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 5, en el que al menos un elemento promotor se aplica en la etapa (b) a la superficie del cuerpo de espuma (a) y/o en una etapa adicional (e) al cuerpo de espuma obtenido en la etapa (d).

30