

226873

P - 14.235

A. 15.781

Case L 50-1-16

226873

17 ABR. 1956



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MINERALS & CHEMICALS CORPORATION OF AMERICA,
entidad norteamericana, establecida en Menlo Park, Nueva
Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE CONVERSION DE ARCILLAS DE CAOLIN EN
MASAS DE CONTACTO".

- o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o -

Este invento se refiere a la preparación
de masas de contacto de adsorción a partir de arcillas
de caolín existentes en la naturaleza, y más en parti-
cular el invento se refiere a la preparación de tales



2268733

5 masas de contacto por un proceso "seco". Las masas de contacto que resultan de nuestro invento son especialmente adecuadas para su uso en las diversas operaciones conocidas de conversi3n de hidrocarburos, como procesos de cracking catal3tico en lecho fijo, procesos de cracking catal3tico term3foro (TCC) y procesos de cracking catal3tico fluido.

10 Hasta ahora, se han preparado muchas masas comerciales de contacto de adsorci3n por una activaci3n 3cida "h3meda" de arcilla sub-bentonita. Estas masas de contacto se han utilizado, por ejemplo, como adsorbentes para la decoloraci3n de aceites vegetales y minerales y como catalizadores en procesos de cracking catal3tico para obtener gasolinas por cracking de hidrocarburos del petr3leo.

15 Adem3s de las sub-bentonitas, los hidrosilicatos de aluminio, que tienen caolinita como principal constituyente arcilloso, se han tratado por diversos caminos para mejorar sus propiedades decolorantes y de cracking. Los tratamientos consisten, en la mayor parte de los procesos de activaci3n 3cida "h3meda", en procedimientos similares a los empleados en las sub-bentonitas en los que arcilla y un 3cido (usualmente sulf3rico) se dejan reaccionar y los productos solubles de reacci3n se lixivian luego con agua, dejando un residuo de material de composici3n qu3mica diferente de la de la arcilla original y de actividad catal3tica mayor que la que posea la arcilla original. Se admite que el caol3n, a causa de ciertas ca-

20

25



226873

racterísticas inherentes y de ser fácilmente disponible, sería un material de partida conveniente para la obtención de catalizadores si pudiese tratarse económicamente elevando su grado de actividad, dureza y vida catalítica. Aunque, según se indicó antes, se han realizado esfuerzos para mejorar la actividad, así como la dureza, de arcillas del caolín, no se encuentra en la actualidad ningún método aceptable para producir catalizadores de cracking comercialmente aceptables a partir de él.

10 La actividad catalítica de un material de contacto por adsorción se corresponde usualmente bastante bien con el área de su superficie, esto es, a mayor área superficial, mayor actividad. Este parentesco entre actividad y área superficial podría explicar por qué la solubilización antes mencionada y la eliminación de parte de la estructura de la arcilla produce una mayor actividad de la parte que queda. La dureza es quizá una propiedad tan importante para el catalizador como la actividad. La dureza es importante puesto que ayuda a reducir el desgaste por abrasión del catalizador durante su utilización en las operaciones de cracking. El desgaste es perjudicial por dos motivos: produce pérdidas de catalizador que se arrastra como partículas finas con la corriente de vapor efluente y reduce el tamaño de las partículas de catalizador, lo que afecta desfavorablemente la velocidad de la corriente de los vapores de hidrocarburo a su través.

En el proceso de cracking catalítico con



226873

lecho fijo, los vapores se hacen pasar a través de un lecho de partículas de catalizador, que están así sometidas a un desgaste por la corriente de vapor. La reducción del tamaño de las partículas de catalizador, por el desgaste, produce un cambio en los espacios vacíos dentro del lecho, que afecta por tanto a la velocidad del flujo del vapor en el reactor, de tal modo que tiende a desviarse de la óptima establecida. Por tanto, la dureza es sin duda esencial en catalizadores de lecho fijo para ayudar a evitar el desgaste.

Los procesos FCC emplean un lecho móvil de partículas de catalizador, cuyo tamaño varía de unas 4 mallas a unas 1,6 mallas, generalmente en forma de pillo-ras o cuentas. La dirección del movimiento del catalizador es hacia abajo, hacia la base del reactor, de donde se eleva por elevadores a un regenerador y entonces, después de su regeneración, vuelve a la cabeza de la zona de reacción para pasar nuevamente a través de ella. Los vapores de hidrocarburo pasan a través de la zona de reacción en la misma dirección o en contracorriente a la dirección del movimiento del catalizador. Las oportunidades para el desgaste del catalizador en esta operación son muchas y la dureza de las partículas es de gran importancia.

En el cracking catalítico fluido, el catalizador sólido tiene un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño que permita su suspensión en la corriente



226873

de vapores de hidrocarburo con que se pone en contacto, de tal manera que el sistema sólido-gas resultante toma la apariencia de un fluido. La experiencia ha demostrado que los catalizadores fluidos deben estar constituidos

5 en partículas de preferencia en el intervalo de tamaños de unas 20 a unas 150 micras de diámetro, pero en todo caso no más de un 20% de su peso formado por partículas más finas de 20 micras. Las partículas finas de catalizador arrastradas en los vapores que salen, pueden separarse de ellos en separadores de ciclón o precipitadores

10 electrostáticos, pero estos dispositivos no separan eficazmente partículas menores de unas 10 micras de diámetro equivalente y de este modo las partículas finas resultantes del desgaste se perderían del sistema. En las

15 catálisis fluidas es muy conveniente suficiente dureza para reducir el desgaste a un mínimo y por consiguiente mantener las pérdidas de catalizador a un valor relativamente bajo.

De acuerdo con el presente invento, se

20 proporciona un método de conversión de arcilla de caolín en masas de contacto por adsorción, de utilidad comercial, que son adecuadas, por ejemplo, como catalizadores de cracking, caracterizado por la mezcla de la arcilla con ácido sulfúrico y, si se desea, con una pequeña cantidad de

25 una carga combustible inerte y después de esto, sin eliminar de la mezcla por lavado ninguno de los compuestos reaccionantes solubles en agua, calcinación de la citada mez-



226873

cla para eliminar prácticamente el sulfato de la misma.

Los objetos y ventajas del invento se harán evidentes de la descripción que sigue:

Según se hizo notar, el procedimiento del presente invento se destina al uso de arcillas de caolin, entendiendo por tales aquéllas arcillas existentes en la naturaleza que contienen caolinita como constituyente mineral principal. La composición química de la caolinita se representa por la fórmula, $Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot x H_2O$, donde x es generalmente 2. La relación en peso de SiO_2 a Al_2O_3 indicada por esta fórmula es 1,16 y las arcillas de caolin poseen normalmente relaciones SiO_2/Al_2O_3 de 1,0 a 1,5.

Brevemente, el proceso de nuestro invento comprende la reacción de una arcilla de caolin con ácido sulfúrico y entonces, sin lixiviar los productos de reacción solubles, calcinación de la mezcla para eliminar volátiles. El producto calcinado es un material de contacto de adsorción, comercialmente útil, muy superior a la arcilla original en actividad catalítica y dureza.

Aunque no pretendemos dar una teoría en relación con el mecanismo implicado en nuestro invento, la siguiente suposición parece ofrecer una explicación lógica de los cambios producidos en la arcilla de caolin por nuestro tratamiento. De acuerdo con este concepto, el ácido sulfúrico reacciona con átomos de oxígeno y aluminio de la arcilla formando sulfatos de aluminio, sus hidratos y agua, separando así en efecto óxido aluminico de la es-



226873

5 tructura de caolinita; por calcinación de la mezcla re-
sultante, el sulfato aluminico y sus hidratos se descom-
ponen en óxido de aluminio y óxidos de azufre, separándo-
se los últimos en estado de vapor. El producto final de
nuestro proceso "seco", suponiendo que sea verdad la su-
posición anterior, es un material de la misma composi-
ción química libre de volátiles que la arcilla de perti-
da, pero de diferente estructura cristalina, puesto que
átomos de aluminio y óxígeno han sido desplazados del
10 retículo por la reacción ácida y después vueltos a depo-
sitar en diferentes posiciones durante la calcinación. La
reagrupación del óxido aluminico es de tal naturaleza que
el material final tiene un área superficial mayor (y de
aquí, mayor actividad) y mayor dureza que la arcilla ori-
15 ginal; por ejemplo, el óxido aluminico puede volverse a
depositar en forma de columnas reforzadoras entre láminas
adyacentes de caolinita sin disolver. Datos de rayos X
realizados sobre arcillas de caolin antes, durante y des-
pués del tratamiento por el procedimiento del presente
20 invento, prestan apoyo a la teoría antes mencionada.

Aunque el procedimiento de nuestro inven-
to es un proceso seco, en el sentido de que no necesita
lixiviación de la arcilla de caolin tratada con ácido
para la separación de las porciones solubilizadas, esto no
25 excluye la posibilidad de añadir agua al sistema con un
propósito distinto. Por ejemplo, podría utilizarse agua
para hacer más fácil la extrusión de la mezcla ácido -



17 APR 1961

226873

5 arcilla o para diluir la mezcla a una consistencia apropiada para manejarla en un secador de pulverización, que es un sistema útil de transformar la arcilla en partículas de tamaño y forma apropiadas para su uso en las operaciones de catálisis fluida.

10 La reacción de la arcilla de caolin y ácido sulfúrico, que es la primera fase de nuestro proceso, puede conseguirse mezclando el ácido y la arcilla hasta una apariencia de homogeneidad en un mezclador adecuado para este objeto, como por ejemplo un amasador de arcilla, y mantener entonces los productos reaccionantes en contacto íntimo, en condiciones tales de tiempo y temperatura que reaccione una porción considerable del ácido. Es preferible, cuando se mantienen los productos reaccionantes en
15 contacto íntimo, mantenerlos protegidos de la atmósfera para reducir a un mínimo los cambios en el contenido de humedad, cambios que tienen efectos perjudiciales sobre la dureza del producto final. En lo que sigue, al periodo de dejar estar para reacción posterior, después de la mezcla, se le designará como envejecimiento.

20 Preferimos como material de partida en nuestro procedimiento arcilla bruta sin arena (que ha sido refinada de tal manera que se haya eliminado la arena, cuerpos extraños y grumos de arcilla sin dispersar, pero que
25 no ha sido sometida a otro tratamiento preliminar), pero queremos que quede bien entendido que el invento no está limitado al tratamiento de tal producto. Arcillas que hayan



17
226873

5 sufrido otros tratamientos preliminares, que no conduzcan a una separación apreciable de aluminio pueden someterse al procedimiento de acuerdo con nuestro invento. Ejemplos de tratamientos preliminares que caen dentro de esta categoría son eliminación de hierro por métodos físicos o químicos, operaciones normales de clasificación e incluso activación ácida parcial por los procesos húmedos antes mencionados. Sin embargo, hemos encontrado que la calcina-
10 ción de la arcilla de caolin antes del tratamiento con ácido, la hace menos adecuada para nuestro proceso. Por ejemplo, si la arcilla se calcina a temperaturas de más de 815°C, el catalizador final en forma de píldoras no tiene buenas propiedades de desgaste. Asimismo, la materia volátil de la arcilla de partida no debe ser tan elevada que
15 produzca una mezcla demasiado diluida de ácido y arcilla para las condiciones óptimas de tratamiento y envejecimiento. Hemos encontrado que se obtienen excelentes resultados utilizando una arcilla de partida de un contenido aproximado de 14% de materias volátiles.

20 Para el ácido sulfúrico, preferimos utilizar un ácido concentrado, como el disponible comercialmente de 66°Be. (aprox. 93% H_2SO_4) y añadir entonces agua a la mezcla si es necesario para mejorar su elaboración. Sin embargo, cualquier ácido fuerte consistente con la
25 apropiada plasticidad de mezcla en las proporciones empleadas, puede utilizarse dentro de las instrucciones de nuestro invento. Preferimos el uso de una dosificación del



1956

226373

60 % al 125%. La dosificación de ácido se define como el peso de ácido del 100% por peso de arcilla libre de volátiles expresado en tanto por ciento, considerándose arcilla libre de volátiles aquella que ha sido calentada hasta peso prácticamente constante a 927° C. Por debajo del 60% de dosificación la conversión de la arcilla disminuye hasta grados de ineficacia para el cracking de petróleo, y normalmente una dosificación de un 125% es adecuada para una reacción prácticamente completa con la alúmina de la arcilla. Hemos encontrado experimentalmente que las temperaturas óptimas de envejecimiento de mezclas arcilla-ácido en nuestro invento caen dentro de los límites de 104°C a 163°C, y el tiempo óptimo en el intervalo de 6 a 300 horas.

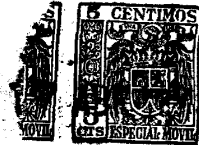
La fase de calcinación de nuestro proceso debe llevarse a cabo de preferencia de 815°C a 871°C, y durante un periodo de tiempo suficiente para eliminar prácticamente todos los materiales que son volátiles dentro de este intervalo de temperatura, siendo en muchos casos suficientes de seis a ocho horas y representando un intervalo de tres a 24 horas un margen adecuado de trabajo. Es de particular importancia que se descompongan prácticamente todos los sulfatos con pérdida simultánea de óxidos de azufre durante la calcinación, si el producto final ha de utilizarse como catalizador de cracking, ya que los sulfatos son en él muy perjudiciales. Cuando se utilizan temperaturas de calcinación muy por



226873

debajo de 815°C , la descomposición es incompleta y si
excede de 871°C , disminuye el área superficial final.
Sin embargo, no pretendemos excluir todas las temperatu-
ras de calcinación fuera del intervalo de 815°C . a 871°C
5 de nuestro procedimiento, puesto que se alcanzará alguna
utilidad de la calcinación a temperaturas algo inferio-
res a 815°C , por ejemplo alrededor de 788°C y a tempera-
turas superiores a 871°C (por ejemplo hasta 982°C), espe-
cialmente cuando los materiales de contacto finales se
10 destinan a usos diferentes de catalizadores.

Las masas de contacto de nuestro invento
en forma de gránulos pueden ser especialmente adecuadas
para su empleo en procesos de cracking con lecho fijo y
procesos FCC y en forma de partículas finas especialmen-
15 te adecuadas en procesos de cracking catalítico fluido.
La formación de estas masas puede conseguirse en varias
fases de nuestro proceso antes de la fase de calcinación por
cualquiera de los métodos conocidos por los prácticos en
la materia. Por ejemplo, la mezcla arcilla-ácido puede ser
20 expulsarse formando gránulos inmediatamente después de
la operación de mezcla y antes del envejecimiento o des-
pués del envejecimiento e inmediatamente antes de la calci-
nación. En el caso de formación de catalizadores fluidos,
la arcilla puede hacerse reaccionar con ácido y el produc-
25 to amasarse y secarse por pulverización antes de la calci-
nación. Una carga combustible inerte como por ejemplo, ha-
rina de madera, harina de maíz, serrín, carbón o simila-



226873

res puede introducirse en la masa arcilla-ácido algún tiempo antes de su calcinación, esto es, al tiempo de la adición de ácido inmediatamente antes del envejecimiento, o después del envejecimiento si la extrusión no ha precedido a esta fase. La carga sirve entre otras cosas para aumentar la porosidad de la masa de contacto final ya que se quemará en la fase de calcinación, dejando por tanto huecos. Si es necesario, puede añadirse agua a la masa de arcilla para mejorar su características de mezcla y/o de extrusión, sin salirse del espíritu de nuestro invento.

Aunque las diversas modificaciones de nuestro procedimiento, señaladas anteriormente, representan las formas preferidas de llevarlo a cabo, debe entenderse que otras modificaciones que caigan dentro de los límites de nuestro invento son también posibles.

Los ejemplos que siguen se incluyen con objeto de aclarar solamente y no deben interpretarse que limitan el invento a cualquiera de las formas particulares de realizarlo en ellos descritas.

20

EJEMPLO I

Este ejemplo presenta las mejoras del área superficial, dureza y actividad efectuadas en una muestra de arcilla de caolin por el tratamiento del presente invento. El caolín de este ejemplo era una arcilla de Georgia que había sido refinada para eliminar la arena, mica y sales solubles en agua y que contenía aproximadamente

25



1956

226873

14% de materia volátil. Su análisis en peso, referido al peso total es como sigue:

		%
	SiO ₂	44,20
5	Al ₂ O ₃	40,14
	Fe ₂ O ₃	Trazas
	CaO	0,02
	MgO	0,02
	TiO ₂	0,40
10	Oxidos de metales alcalinos	0,5

Se añadió un 89% de dosificación de ácido sulfúrico concentrado (aprox. 93% de H₂SO₄) a una muestra de la arcilla anterior que contenía un 5%, basado sobre el peso de arcilla libre de volátiles, de carbón activo. La arcilla y el ácido se mezclaron hasta apariencia de homogeneidad mediante batido y la mezcla se expulsó entonces formando gránulos de 4,7 mm de diámetro y aprox. 4,7 mm de largo. Los gránulos se envejecieron durante unas 35 horas a una temperatura de 107° a 116°C, y se calcinaron después a 815°C hasta que quedaron libres de sulfatos. Se efectuaron determinaciones de área superficial, dureza y CAT-A sobre los gránulos calcinados.

El área superficial se determinó por el método descrito en el artículo de Braunauer, Emmet y Teller aparecido en el J. Am. Chem. Soc. 60, 309-319 (1938) utilizando un área de la sección transversal de 15,4 Å² para la molécula de nitrógeno según lo propuesto por H. F.



1950

226873

Livingston en J. Colloid Sci., 4, 447-458 (1949).

La dureza de los gránulos se determinó por una modificación del llamado "Union Hardness Test". Para esta determinación una muestra de gránulos se tamizó por un tamiz de malla 1,2 en primer lugar y después por uno de malla 2, se utilizó para el ensayo la fracción 1,2-2 y las partículas de tamaño mayor y menor se despreciaron. Veinticinco gramos de gránulos 1,2-2 se colocaron en un cilindro de acero junto con ocho bolas de acero de 1,58 cm. de diámetro. El cilindro conteniendo los gránulos y las bolas de acero se hizo rotar durante diez minutos de extremo a extremo a 18 r.p.m. y el contenido se vació en un tamiz de malla-8. Los fragmentos de los gránulos se separaron en de más de malla 3,2 y de menos de malla 3,2 y la dureza se calculó según se indica a continuación:

$$\frac{\text{Peso de más de malla 3,2}}{\text{Peso total de ambas fracciones}} \times 100 = \% \text{ de dureza}$$

Para realizar las determinaciones CAT-A de actividad catalítica, se utilizó un método descrito por J. Alexander y H.G. Shimp en un artículo en la pg. R537 de "National Petroleum News", Technical Section, 2 de Agosto de 1944. En este método, un gas-oil ligero de Texas oriental se pone en contacto a una velocidad de 5 c.c. por minuto durante 10 minutos con 200 c.c. de gránulos de catalizador a 427°C, los cuales habían sido calcinados a 566°C en aire completamente seco durante 5 horas. El producto



226873

líquido del ensayo de cracking se recoge a una temperatura de 16°C. La actividad catalítica se mide como el volumen por ciento de gasolina producido sobre la base de que no hay pérdidas (rendimiento de gasolina N.L.B.) y expresada como volumen de gasolina destilada hasta 210°C del mencionado producto de cracking, corregido para un 100% de recuperación, expresado como porcentaje del volumen de gas-oil cargado. Como parte de la determinación se determinaron el peso de cok depositado sobre el catalizador, el peso de gas producido y el peso específico del gas. Los pesos de cok y gas se expresan como porcentajes de gas-oil cargado. Se llevaron a cabo dos ciclos CAT-A pero se utilizan solamente los datos del segundo ciclo puesto que la experiencia ha demostrado que estos datos son buenos. En general la relación en rendimiento de gasolina N.L.B. a rendimiento de cok debe ser aprox. 9/1 ó 10/1; la densidad del gas debe ser por lo menos 1,2 o superior.

Los resultados obtenidos con el catalizador de este ejemplo son:

20

Tabla I

Area superficial	93 metros cuadrado por grano (m ² /g)
Dureza	78
Cat-A	
Rendimiento de gasolina	
N.L.B.	29,3%
Cok	2,4%
Gas	5,8%
Densidad del gas	1,26

25



226873

Los resultados siguientes proceden de ensayar arcillas de caolin brutas para comparación con los datos anteriores.

Tabla 2

5	Area superficial	20 m ² /g
	Dureza	30
	CAT-A	
	Rendimiento de gasolina	
	N.L.B.	10,9%
10	Cok	3,6%
	Gas	3,3%
	Densidad del gas	0,43

La comparación de las tablas 2 y 1 demuestra claramente la gran mejora producida en el caolin bruto, en todos los criterios ensayados de la eficacia de contacto, por el procedimiento de nuestro invento. Debe observarse particularmente que la relación de gasolina N.L.B./cok y la densidad del gas del caolin bruto se han aumentado hasta grados de aceptación comercial, mediante nuestro proceso.

Además de los ensayos anteriores, se llevó a cabo sobre el catalizador de este ejemplo la llamada determinación de los 6,8 litros. Esta determinación se lleva a cabo en un aparato de cracking con lecho fijo, con una capacidad de catalizador de 6,8 litros. Se llevaron a cabo en el aparato dos operaciones de cracking, una utilizando el catalizador a ensayar y la otra un catali-



17

226873

zador comercial de sub-bentonita como patrón (Filtrol 62).
La cantidad de espacio necesaria para alcanzar una conver-
sión en gasolinas C_5 del 55% en volumen se determinó para
ambos catalizadores y la relación de espacios (con el del
5 Filtrol 62 como denominador), expresada como porcentaje,
se utiliza como una medida de la eficacia de la muestra
de catalizador. La eficacia del presente catalizador por
este método fue 132%, resultando ser considerablemente
superior al catalizador comercial patrón en eficacia de
10 conversión. A modo de comparación, la eficacia de gránu-
los hechos de caolin al que se ha eliminado la arena pero
que no se ha sometido a ningún otro tratamiento, se encon-
tró ser solamente 32% en el método de los 6,8 litros. Los
gránulos de caolin sin tratar se formaron de una mezcla
15 plástica de arcilla y agua y se secaron a una temperatura
entre 121° y 149°C.

EJEMPLO II

Este ejemplo demuestra que nuestro catali-
zador es muy resistente a un tratamiento con vapor que
20 comprende someter el catalizador a la acción de vapor al
100% durante 4 horas a 732°C. El efecto de este ensayo se
utiliza ordinariamente como criterio de la capacidad del
catalizador a resistir la regeneración repetida sin pér-
dida de actividad.

25 Se hicieron gránulos de una mezcla de ar-
cilla de caolín, ácido sulfúrico, harina de madera y agua
(para su capacidad de extrusión) por extrusión como en el



226873

ejemplo I. Las proporciones de ingredientes fueron: 100 partes de caolin libre de volátiles, 60 partes de ácido sulfúrico de 96%, 5 partes de harina de madera y 55 partes de agua. Los gránulos eran de 4,7 mm de diámetro y aprox. 4,7 mm de largo. La composición del caolin usado era:

	<u>%</u>
SiO ₂	45,42
Al ₂ O ₃	38,79
CaO	0,35
10 Fe ₂ O ₃	0,31
TiO ₂	1,59
Oxidos de metales alcalinos	0,15

Los porcentajes anteriores se expresan sobre la base del peso total. La materia volátil de la arcilla fué alrededor del 14%.

Los gránulos expulsados se envejecieron a 104°C durante 24 horas y se calcinaron entonces en un horno de mufla durante 8 horas a 815°C. Los gránulos terminados dieron resultados negativos cuando se ensayaron los sulfatos residuales. El ensayo de sulfatos consiste en la trituración de los gránulos en un mortero, adición de un peso conocido del polvo resultante sobre agua destilada y ebullición de la mezcla durante diez minutos, enfriamiento de la suspensión a temperatura ambiente y valoración con solución de NaOH 0,1 normal utilizando fenolftaleina como indicador.



226873

Los resultados de CAT-A sobre los gránulos antes y después del tratamiento con vapor, según se describió antes (ensayo de estabilidad con vapor) se dan en la tabla siguiente:

5

TABLA 3

Antes del vapor Después del vapor

CAT-A

	Rendimiento de gasolina N.L.B.	27%	27%
10	Rendimiento en cok	2,5%	2,4%
	Rendimiento en gas	5,6%	3,6%
	Densidad del gas	1,27	1,30

Los resultados anteriores demuestran que los gránulos adquirieron buena actividad y que estaban provistos de una estabilidad excepcional al vapor.

15

EJEMPLO III

Este ejemplo aclarará la práctica de nuestro proceso utilizando una temperatura de calcinación de 843°C.

Una muestra del mismo caolín que en el ejemplo II se mezcló con una dosificación del 65% añadida como ácido sulfúrico del 96% y la masa resultante se transformó, por extrusión, como en los ejemplos precedentes, en gránulos de 4,7 mm por 4,7 mm. Los gránulos se envejecieron a 104°C durante 24 horas y entonces se calcinaron a 843°C durante 6 horas. Se encontró que los gránulos terminados contenían 0,05% de sulfato, poseían un área superficial de 91 m²/g y tenían una dureza del 84%. Por tanto, la cal-

25



226873

cinación a 843°C. produjo un material de contacto con bajo contenido en sulfato y un área superficial aproximadamente igual a la del catalizador del ejemplo I y una dureza superior.

5

EJEMPLO IV

Este es un ejemplo de la utilización de nuestro procedimiento en la preparación de microesferas de catalizador fluido.

Arcilla de caolin sin calcinar se trituró para 10
atravesar un tamiz malla 4 y después de desecada durante tres horas a 110°C, se volvió a triturar para atravesar un tamiz de malla 40. La arcilla de menos de malla-40 se mezcló con ácido sulfúrico del 84% con una dosificación de 105% y la mezcla se envejeció durante 24 horas a 110°C. El mate-
15
rial envejecido se trabajó dando un lodo de 25% de óslidos (basado en el peso de arcilla original libre de volátiles) con agua y la pasta se secó formando microesferas (pequeñas masas de forma esférica con distribución de tamaño apropiada para utilizarse como catalizador fluido. Las microesfe-
20
ras se calcinaron a 815°C. durante 6 horas.

El área superficial de las microesferas se midió encontrándose que era 114 m²/g. Además, una muestra de las microesferas se ensayó en un analizador de rodillos del tamaño de partículas, un aparato standard fabricado por la American Instrument Company que puede ser utiliza-
25
do para la determinación de pérdidas por desgaste como indicación de la dureza. En este ensayo, las microesferas pre-



226873

5 sentaban una pérdida de peso de solo 5,2% después de 20 horas de funcionamiento, resultado que indica una excelente dureza. Se encontró que el caolin bruto era demasiado blando para ensayarlo en el analizador y el área superficial de una muestra del mismo fue 11 m²/gramo. Así, el presente ejemplo demuestra que nuestro proceso produce a partir de caolin un catalizador fluido que presenta excelente dureza y una actividad bastante superior a la de la arcilla original.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 23 de Febrero de 1955, bajo el No. 490.128, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- O - N O T A - O -

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

- 21 -



226873

- 5 1.^a - Un método de conversión de arcilla de caolin en masas de contacto por adsorción útiles comercialmente, que son adecuadas, por ejemplo, como catalizadores de cracking, caracterizado por mezclar la arcilla con ácido sulfúrico y, si se desea, con una pequeña cantidad de una carga combustible inerte, y calcinar luego la citada mezcla para eliminar prácticamente los sulfatos de la misma, sin separar por lavado ninguno de los productos de reacción solubles en agua y presentes en la mezcla.
- 10 2.^a - Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por envejecer la mezcla o masas formadas, de preferencia en forma de gránulos formados por extrusión de la mezcla, antes de lavar ninguno de los productos de reacción solubles desde la misma.
- 15 3.^a - Un método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por secar con pulverización una papilla acuosa de la mezcla envejecida formando partículas de intervalo de tamaño adecuado para servir como catalizadores fluidos.
- 20 4.^a - Un método de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado por mezclar la arcilla con una dosificación de ácido sulfúrico concentrado dentro del intervalo de un 60 a un 125% y por calcinar la citada mezcla entre unos 788°C y unos 982°C. durante un periodo en el intervalo de 3 a 24 horas, aproximadamente.
- 25 5.^a - Un método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que el ácido sulfúrico es



226873

de un 90% a 100% de concentración y en que la mezcla se
envejece dentro del intervalo de temperaturas de 104°C a
163°C de unas 6 a 300 horas en tales condiciones que se
evite cualquier cambio sustancial en su contenido de hu-
medad.

5

6ª. - Un método de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por
que la citada carga, cuando se usa, está constituido has-
ta un 5%, sobre la base del peso total de la mezcla, y
comprende una harina de madera o carbón activo.

10

7ª. - Un método de acuerdo con las reivin-
dicaciones 4 ó 5, caracterizado por la mezcla de hasta un
60% de agua, sobre la base del peso total de la mezcla,
en la arcilla junto con el ácido.

15

8ª. - Un método de conversión de arcillas
de caolin en masas de contacto.

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

Esta Memoria consta de veintitres hojas
escritas por una sola cara.

20

Madrid, 7 ABR. 1956

P. A.

Alberto de Ezabari

Per. P. A.

DG/.