

3 JUN 1964

P.- 26.358

A 76.369  
DB-135 EAG. (LJR)



3 JUN 1964

297146

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

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

formulada el 2 de Marzo de 1.964, con el núm. 297.146

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de NATIONAL LEAD COMPANY, entidad norteamericana,  
establecida en 111 Broadway, Nueva York, N.Y., Estados  
Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE UN MINERAL ES-  
TRATIFICADO ANALOGO A LA ARCILLA"

-----  
La presente invención se refiere a silicatos mi-  
nerales sintéticos, y particularmente a la producción hi-  
drotérmica de nuevos silicatos estratificados.

5 Como es bien sabido, se presenta en la naturale-  
za un número muy grande de silicatos minerales, y ha sido  
solamente en los años recientes cuando se ha dilucidado  
la estructura de éstos. Incluso en la actualidad no se co-  
nocen exactamente las estructuras de muchos silicatos, lo  
que es consecuencia de las formas muy variadas en que pue-  
10 den formarse los silicatos, y de la existencia de sustitú



5 ciones isomórficas dentro de un grupo dado de silicatos mi-  
nerales. Puede decirse como proposición general que los  
silicatos se pueden dividir, en un sentido amplio y según  
la estructura cristalina en cuatro grupos, que son: sili-  
catos masivos, con enlaces más o menos igualmente fuertes  
en tres dimensiones, lo que origina partículas isodimen-  
sionales; silicatos estratificados en los que los enlaces  
son fuertes en dos dimensiones, pero relativamente débi-  
les en la tercera, lo que origina estructuras estratifi-  
cadas o micáceas; silicatos aciculares, en los que los en-  
laces son predominantemente fuertes en una dimensión, pe-  
ro relativamente débiles en las otras dos; y finalmente  
10 aquellos silicatos en los que la estructura cristalina es  
tá tan pobremente desarrollada que se pueden clasificar  
como amorfos. La presente invención se refiere a ciertos  
nuevos silicatos estratificados análogos a la arcilla,  
que los solicitantes producen mediante un procedimiento  
hidrotérmico. Los productos hechos de acuerdo con la pre-  
sente invención tienen gran utilidad. Incluyen productos  
20 útiles como catalizadores de cracking, como aditivos de  
lodos de perforación, como soportes minerales para insec-  
ticidas, como soportes para compuestos orgánicos y elemen-  
tos traza para nutrición de plantas y animales, como aglu-  
tinantes de arena de fundición, como base para pigmentos  
de lacas, y como agentes deshidratantes y similares, tal  
25 como se describirá a continuación con más detalle.

Puede decirse que la mayoría de los métodos de  
síntesis de silicatos minerales están comprendidos en dos  
amplios grupos: procedimientos de fusión y procedimientos  
30 hidrotérmicos. En los primeros se necesitan temperaturas



bastante elevadas, puesto que todo el silicato mineral se cristaliza de una masa fundida. En procedimientos hidrotérmicos, la formación del mineral deseado tiene lugar en presencia de un considerable exceso de agua, que generalmente se calienta a alguna temperatura adecuada y se mantiene en estado líquido, si bien, en su sentido más amplio, este procedimiento incluye cristalizaciones que tienen lugar de sistemas acuosos a temperatura ambiente y presión atmosférica.

10 Los objetos de la presente invención se harán evidentes a medida que continúe la descripción.

En términos generales, y de acuerdo con una característica ilustrativa de la presente invención, los solicitantes disponen en una solución acuosa cargas adecuadas de sílice; alúmina; y un óxido, fluoruro o hidróxido de metal alcalino (incluyendo amonio) o metal alcalino-térrico, o sus mezclas. La mezcla así formada se lleva a una temperatura comprendida entre límites adecuados, y como estos límites están muy por encima del punto normal de ebullición del agua, los solicitantes disponen la mezcla en un recipiente de presión, de forma que el agua permanecerá en estado líquido por acción de autoclave, y los solicitantes mantienen la mezcla a la temperatura seleccionada durante un período suficientemente largo para que se forme el mineral deseado. Cuando ha sucedido esto, se deja enfriar la mezcla de reacción, y el silicato mineral así formado se recupera por cualquier procedimiento adecuado, tal como decantación, centrifugación o, mejor aún, filtración. El mineral recuperado puede lavarse como se desee, y se le puede dar un tratamiento posterior para di

297146



versos empleos específicos, todo ello tal como se ejemplifica a continuación.

La sílice puede introducirse en cualquier forma reactiva conveniente, pero preferiblemente en una en que tenga gran área superficial, con objeto de acortar el tiempo de reacción. Por ejemplo, es bastante adecuado el gel de sílice tal como se obtiene de soluciones de silicato sódico eliminando los iones de metal alcalino por cualquier dispositivo adecuado. También es adecuada la de diatomita, especialmente cuando está prudencialmente libre de hierro y otras impurezas. La sílice puede estar en forma de sílice de tamaño inferior a la micra, tal como se obtiene haciendo arder tetracloruro de silicio; se dispone comercialmente de varios de tales productos. Igualmente, se prefiere que la alúmina esté en una forma de gran área superficial. Así, se puede precipitar gel de alúmina de sustancias tipo aluminato sódico por acidificación seguida de lavado. Como alternativa, se puede preparar alúmina por hidrólisis de isopropóxido de aluminio y compuestos análogos. Se puede emplear, en potencia, alúmina en forma de mineral que se encuentra en la naturaleza, si bien es difícil obtener tal material en forma razonablemente pura. Como fuente de alúmina es adecuado el trihidrato de alúmina, gibbsita, o bayerita, del que se dispone en el comercio. Es conveniente preparar un gel mixto de sílice y alúmina en la proporción elegida, y emplear éste para continuar el procedimiento, como aparecerá en uno de los ejemplos que se dan a continuación. El óxido, fluoruro o hidróxido de metal alcalino, o sus mezclas, puede incorporarse empleando el compuesto correspondiente



obtenible en el comercio.

Como ayuda para entender el modo de trabajo del invento damos a continuación un ejemplo que al mismo tiempo muestra, que nosotros sepamos, el mejor modo de realizar el invento.

### Ejemplo 1

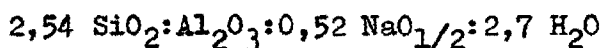
Se disolvieron en agua 18,6 kg de solución de silicato sódico, con un contenido del 8,9% en  $\text{Na}_2\text{O}$  y con una relación  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  de 1:3,3, y se hicieron pasar a través de una resina de cambio iónico de poliestireno-ácido sulfónico en su forma hidrogenada, con objeto de eliminar el sodio. El efluente de este tratamiento fué un sol de ácido polisilícico que tenía un pH de aproximadamente 3. En este efluente, que contenía 4,8 kg de  $\text{SiO}_2$ , se disolvieron 13 kg de  $\text{Cl}_3\text{Al}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y se añadieron, con agitación, 21,2 kg de amoníaco acuoso al 28%. El pH se elevó a 10, y tanto la sílice como la alúmina precipitaron en forma de gel, que se filtró y lavó. La torta húmeda de filtración contenía un 10,25% de sólidos, y se empleó como tal en la continuación del procedimiento.

1400 g del del que se acaba de describir se lavaron dos veces con agua destilada, y se llevaron a un volumen final de 1,5 lts. empleando agua destilada. A continuación se disolvieron 8,8 g de hidróxido sódico en esta mezcla de reacción, que se situó en un autoclave provisto de un agitador. A continuación se elevó la temperatura a 285°C, y se mantuvo en este punto durante 48 horas. La presión fue la correspondiente a la presión de vapor del agua, esto es, 70  $\text{kg}/\text{cm}^2$  absolutos. Se dejó enfriar el

297146



autoclave, y el producto se retiró y lavó otra vez con  
agua destilada, y se dejó secar a temperatura ambiente  
hasta el equilibrio con una humedad relativa del 50%. El  
producto resultante fue un silicato mineral de retículos  
estratificados que tenía la siguiente fórmula aproximada:



El producto tenía una capacidad de intercambio  
de base de 197 miliequivalentes por 100 g de producto se-  
co, y presentó un espaciamento  $d_{001}$  de  $10,7 \text{ \AA}$  (para una  
humedad relativa del 50%). Por consideraciones sobre datos  
de difracción de rayos X en el producto obtenido, bien co-  
nocidas en el ramo y revisadas en el Capítulo 11 del libro  
"The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay  
Minerals" por G. Brown (Ed.), Londres 1961, se halló que  
estaban presentes como estructura interestratificada de ca-  
pas de tipo mica y de tipo montmorillonita, alternando al  
azar. Más aún, por el método anteriormente discutido se  
halló que el tanto por ciento apropiado de capas de tipo  
mica era del 70%. Este material era útil como tal para un  
amplio conjunto de empleos, incluyendo un soporte de inse-  
cticida, un aditivo para lodos de perforación de pozos de  
petróleo, un desecador y similares. Sin embargo, se adap-  
tó especialmente como catalizador de cracking de hidrocar-  
buros, en particular después de continuar el tratamiento  
como se expone en el Ejemplo 2 que sigue:

### Ejemplo 2

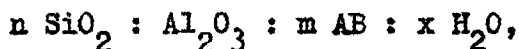
El producto del Ejemplo 1 se volvió a dispersar  
en agua fuertemente amoniacal y se filtró de nuevo, efec-  
tuando el tratamiento con hidróxido amónico en dos ciclos.

297146



También se conseguirá el resultado deseado empleando en esta etapa acetato amónico u otras sales de amonio. La torta final de filtración se volvió a dispersar en agua, para formar una suspensión. Se filtró una parte de esta suspensión, y se molió la torta seca hasta que pasó por un tamiz de malla 30. El resto del producto se secó por aspersión, obteniéndose microesferoides de aproximadamente 35 micras de tamaño medio de partícula. Ambos productos secos se calentaron a 500°C durante una hora. Este tratamiento descompuso el ión amonio, dejando los productos en forma hidrogenada. Fueron muy útiles como catalizadores del cracking de hidrocarburos.

En términos generales, los silicatos minerales sintéticos que hacen los solicitantes de acuerdo con la presente invención tienen la fórmula empírica:



donde los retículos estratificados comprenden dicha sílice, dicha alúmina, y dicho B, y donde

$n$  está comprendido entre 2,4 y 3,0

$m$  está comprendido entre 0,2 y 0,6

$A$  es un catión intercambiable que tiene una valencia no mayor de 2, tal como  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $1/2 \text{ Ca}^{++}$ ,  $1/2 \text{ Mg}^{++}$ ,  $1/2 \text{ Sr}^{++}$ , y  $1/2 \text{ Ba}^{++}$ , y es exterior a la retícula.

$B$  se elige del grupo de iones negativos consistente en  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $1/2 \text{ O}^{--}$  y sus mezclas, y es interior a la retícula.

$x$  está comprendido entre 2,0 y 3,5 para una humedad relativa del 50%, representando este componente agua total, interlaminar más estructural, tal como se de-

297146



termina mediante la pérdida por ignición a 1000°C, estando caracterizado dicho mineral por un espaciamento  $d_{001}$  de al menos 10,4 Å pero no más de 14,7 Å, determinado para una humedad relativa del 50%.

5 De acuerdo con la terminología de este ramo, "exterior a la retícula" significa iones que no están dentro de las unidades individuales en hoja de sílice tetraédrica y alúmina octaédrica, pero que se encuentran entre tales hojas y alrededor de sus bordes.

10 Las determinaciones de estructura cristalina han mostrado que los silicatos minerales de la invención representan una estructura estratificada mixta con capas de mineral arcilloso tipo montmorillonita y tipo mica, alternando al azar, variando la proporción de capas de tipo mica desde aproximadamente un sexto hasta aproximadamente  
15 cinco sextos del total.

Con objeto de producir los minerales de la invención, de acuerdo con la caracterización que se acaba de dar, los solicitantes han encontrado que es necesario  
20 empezar estando presentes los constituyentes en una proporción algo diferente de la que se encuentra en el producto resultante. Concretamente, la relación sílice/alúmina debe estar dentro del intervalo comprendido entre 2,7 y 3,3. Los solicitantes han encontrado que, en esta relación, hay una pérdida más o menos constante de aproximada-  
25 mente 0,3 unidades, a medida que se pasa de la mezcla de reacción al producto de reacción. Evidentemente, no toda la sílice entra en el mineral sintético, sino que permanece en solución y se desecha al recoger el mineral, por  
30 filtración o de otra forma.

297146

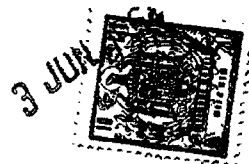


Los solicitantes han encontrado que la temperatura a la que tiene lugar la formación de los minerales de la invención está en la práctica dentro del margen de 280 °C hasta 315°C, siendo el valor óptimo aproximadamente 285°C. Más aún, los solicitantes han encontrado que la presión no necesita estar apreciablemente en exceso sobre la presión de la mezcla en el autoclave, esto es, la desarrollada por la presión de vapor del mismo agua. La variación de ésta última debido al material disuelto en la mezcla de reacción es despreciable, puesto que la mayoría de los sólidos que allí se encuentran no está en forma que haga cambiar apreciablemente la presión de vapor. Por tanto, pueden emplearse las tablas ordinarias de presión de vapor. Así, a 285°C, la presión desarrollada es de 70 kg/cm<sup>2</sup> absolutos.

Inicialmente, tal como se mide a temperatura ambiente, el pH de la mezcla de reacción puede variar en un amplio intervalo. En términos generales, el pH estará determinado en primer lugar por los constituyentes que figuran en la mezcla de reacción, sin que sea especialmente necesario un ajuste esencial. Así, cuando se utilice fluoruro amónico para los componentes "AB" en la caracterización del producto dada más arriba, el pH será relativamente bajo y puede ser de sólo 6,5 a 7. En cambio, cuando "AB" venga proporcionado por un álcali cáustico, tal como hidróxido sódico o hidróxido lítico, el pH será entonces relativamente alto, esto es, de 10 o más.

El tiempo de reacción, para obtener resultados óptimos, variará algo con la mezcla de reacción utilizada, y en grado mucho mayor con la temperatura de la reacción.

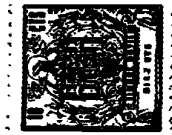
297146



Se ha descubierto que un tiempo de dos días a la temperatura óptima de 285°C da buenos resultados. Si el tiempo de reacción se reduce grandemente, el rendimiento será bajo, ya que una proporción relativamente grande de la mezcla de reacción quedará sin reaccionar. Si los tiempos de reacción se prolongan indebidamente (por ejemplo, durante 1 ó 2 semanas), se produce entonces una extremada cristalización, dejando de obtenerse los materiales de la invención. Como es bien sabido por la cinética química, a mayores temperaturas de reacción se necesitan tiempos de reacción más breves; de modo que a 280°C resultará óptimo en general un tiempo de unos tres días, en tanto que a 315°C el tiempo óptimo de reacción puede ser de sólo medio día.

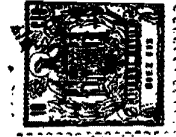
Asimismo de acuerdo con la cinética química, se ha descubierto que si la mezcla de reacción es agitada como por medios mecánicos, durante el tratamiento que aquí se acaba de exponer, el tiempo óptimo de reacción se acortará aún más. Con eficaz agitación, por ejemplo, y con ciertas mezclas de reacción, el tiempo óptimo puede ser de sólo una hora, o aún menos, a 300°C.

Los solicitantes han formulado un criterio experimental relativamente sencillo para determinar cuándo se ha logrado la mezcla interestratificada al azar, de las dos especies ya indicadas, dentro del margen de variación de las proporciones relativas, también indicado. Este criterio se basa en las circunstancias de que el espaciamiento  $d_{001}$  tipo mica es de unos 10,0 Å, en tanto que el de la montmorillonita es de alrededor de 12,4 Å, en el caso de que el catión cambiante de la montmorillonita sea monovalente. Si este catión cambiante es divalente, el espa-



ciamiento de la montmorillonita será de 15,6 Å. Además,  
es de notar que el espaciamiento de 10,0 Å recién mencio-  
nado es sensiblemente invariable con la humedad relativa,  
pero el correspondiente  $d_{001}$  para la montmorillonita varía  
de manera ya conocida con el número de capas de agua pre-  
sente. Así, con arreglo a la práctica ya conocida, los es-  
paciamientos  $d_{001}$  se determinan con las muestras en equi-  
librio con 50% de humedad relativa a la temperatura am-  
biente, a menos que se indique otra cosa.

Ahora bien, si están presentes estos dos compo-  
nentes, aun cuando sea de manera completamente segregada  
o aislada tal como se obtendría, por ejemplo, por mezcla  
mecánica, se obtendrán entonces ambas crestas al análisis  
por difracción con rayos X. En el caso de la presente in-  
vención, los minerales de silicato, en lugar de tener dos  
crestas separadas, respectivamente representativas de los  
componentes tipo mica y tipo montmorillonita, se observará  
una sola cresta ancha, intermedia entre 10,0 Å y 12,4 Å,  
para el caso de cationes monovalentes cambiables, e inter-  
media entre 10,0 Å y 15,6 Å si los cationes cambiables  
son divalentes. Los solicitantes han descubierto que el  
margen o gama útil se encuentra comprendido entre alrede-  
dor de 10,4 Å y 12,0 Å para el caso monovalente y entre  
alrededor de 10,4 Å y 14,7 Å para el caso divalente, con  
valores intermedios para el caso en que haya presencia de  
cationes tanto mono- como divalentes; y éste es el crite-  
rio experimental de que se ha hecho mención. Es de inte-  
rés señalar que una sencilla consideración de relaciones  
de aditividad conduce a las fórmulas prácticas que siguen  
para describir lo que pudiera denominarse el porcentaje de



capas tipo mica interestratificadas:

Monovalente:  $\frac{12,4 - d_{001}}{2,4} \times 100 = \%$  capas tipo mica interestratificadas.

Divalente:  $\frac{15,6 - d_{001}}{5,6} \times 100 = \%$  capas tipo mica interestratificadas.

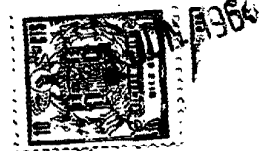
En las fórmulas que anteceden, el  $d_{001}$  es el valor de unidades Ångstrom (Å) obtenido realmente por difracción de rayos X para el ejemplo en consideración, y se hallará comprendido entre 10,0 Å y 12,4 Å para el primer caso, o entre 10,0 Å y 15,6 Å para el segundo caso. El procedimiento para realizar esta determinación es ya conocido en el ramo de la mineralogía de arcillas, y se expone, por ejemplo, en los capítulos 1, 4, 5 y 11 del libro de Brown arriba citado.

Así, pues, los presentes y útiles minerales sintéticos de silicato se obtienen cuando la proporción de capas tipo mica interestratificadas, determinada por el método que se acaba de exponer, está comprendida entre los límites aproximados de un sexto a cinco sextos, que corresponde al margen de espaciamento  $d_{001}$  arriba citado para el margen útil.

Las investigaciones realizadas, en su mayor parte por métodos de difracción de rayos X, en muchas muestras de minerales de silicato preparados con arreglo a las instrucciones generales ya dadas y que satisfacen los criterios recién expuestos, han indicado que los materiales de la invención presentan las características siguientes:

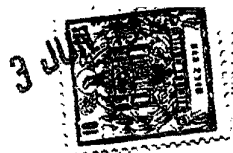
(a) A la solvatación con glicerol, se produce un ensancha

297146



miento del máximo de difracción (001). El método de solvatación con glicerol, descrito en los capítulos 4 y 11 del libro de Brown ya citado en este escrito, es útil para distinguir entre componentes hinchantes y no hinchantes de una mezcla. Esto es, el tratamiento de un material tipo mica con glicerol no dará lugar a hinchazón, y el  $d_{001}$  permanecerá aproximadamente en  $10,0 \text{ \AA}$ . En cambio, si se trata con glicerol un componente tipo montmorillonita, se producirá hinchazón, y el  $d_{001}$  del complejo orgánico de arcilla se expandirá a alrededor de  $17,7 \text{ \AA}$ . Para una mezcla interestratificada de componentes tipo mica y tipo montmorillonita, el resultado de la solvatación con glicerol será que se hinche el componente tipo montmorillonita dentro de la estructura interestratificada. Este efecto, a su vez, dará lugar a un ensanchamiento del máximo de difracción, y a un desplazamiento hacia un espaciamiento algo mayor. (b) Además, estos componentes tipo mica y tipo montmorillonita están presentes, no como aglomerados aislados o desegregados de los dos, sino, como antes se ha dicho, como minerales mixtos en capas que se alternan al azar. (c) Finalmente, a la difracción de rayos X se advierten ciertas débiles reflexiones h-k-l. Es de notar que la aparición de estas reflexiones h-k-l está relacionada aparentemente en un orden limitado en tres dimensiones. Ahora bien, al exponer estas características estructurales adicionales se sobrentiende que los solicitantes no desean ver limitado su invento por ellas, sino simplemente ofrecerlas como auxiliares del enfoque y comprensión de los materiales del invento.

Los dibujos adjuntos muestran unos trazados de



los perfiles de difracción de rayos X del producto obteni  
do con arreglo al ejemplo 1 arriba expuesto. Así, pues, es  
te producto tenía todos los cationes cambiables monovalen  
tes. La figura 1 ilustra el trazado para la muestra no  
5 orientada, y la figura 2 el del mismo material, orientado  
de la manera ya conocida y corriente en esta técnica y  
que se expone, por ejemplo, en la página 18 del libro de  
Brown citado, dejando que una delgada capa de una suspen  
sión acuosa del material se seque sobre una superficie  
10 plana horizontal. La figura 3 ilustra el mismo material,  
de nuevo orientado, pero tratado con glicerol. Este méto  
do se expone igualmente en el libro de Brown citado, pág.  
34.

En estos dibujos, se advierte claramente la cresa  
15 ta 001 a unos  $10,7 \text{ \AA}$ , y esta misma cresta predomina en la  
fig. 2 debido a la orientación por la cual las partículas  
esencialmente escamosas quedan alineadas en gran parte con  
los planos 001 confundidos. En la curva de la fig. 3 queda  
plenamente patente el fracaso del tratamiento con glice  
20 rol, en sus designios de producir desplazamiento alguno  
de la posición de la cresta 001, lo cual, como más arriba  
se ha explicado, sirve de diagnóstico para los productos  
conforme al presente invento.

Los ensayos de difracción de rayos X se realiza  
25 ron con radiación K del cobre, como es usual en esta téc  
nica.

### Ejemplo 3

Se añadieron 80 g de diatomita (sílice práctica  
30 mente pura) a 2 litros de agua destilada, y en esta mez-

297140



5  
cla se disolvieron 192,8 g de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Se añadió, con  
agitación, amoníaco acuoso hasta que el sistema se puso  
fuertemente básico. A continuación se filtró y lavó la  
mezcla en tres ciclos consecutivos, siendo finalmente re-  
dispersada a un volumen total de 2 litros. A la suspensión  
se le añadieron 6,40 g de NaOH, disueltos en una cantidad  
mínima de agua; y esta mezcla de reacción se calentó lue-  
go a  $285^\circ\text{C}$  y  $70 \text{ kg/cm}^2$  durante 2 días. La suspensión obte-  
nida como producto fue luego filtrada y lavada.

10

#### Ejemplo 4

Se dispersó de nuevo el producto del ejemplo 3  
en agua fuertemente amoniacal, y se volvió a filtrar. Es-  
ta operación fue realizada en dos ciclos. La torta final  
de filtración fue secada luego a  $105^\circ\text{C}$ .

15

Los productos combinados de varias de tales sín-  
tesis fueron triturados por medio de un molino de marti-  
llos de laboratorio hasta obtener un material de malla  
-16, del cual una porción se lavó luego con ácido (para  
reducir el contenido de hierro) a  $95^\circ\text{C}$  durante 1/2 hora,  
utilizando HCl al 10%. El ácido se utilizó con gran exce-  
so, efectuándose el tratamiento en tres lotes. El produc-  
to lavado con ácido fue luego lavado con agua, y finalmen-  
te con amoníaco acuoso. El estudio sucesivo acusó la pre-  
sencia de algo de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , como impureza residual.

20

25

El material desecado fue triturado en sucesivas  
pasadas por un molino de martillos oscilantes, de labora-  
torio, utilizando un tamiz grueso y retirando después de  
cada pasada un material de malla -200. El producto dió al  
análisis los resultados siguientes:

20

297146



<u>Análisis químico húmedo</u>	<u>Al natural</u>	<u>Calcinado</u>
Pérdida de ignición, %	15,23	--
SiO <sub>2</sub> , %	47,57	56,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	27,53	32,5
5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	1,35	1,6

Resultados de cambio de cationes: Cationes cambiables: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y H<sup>+</sup>. Capacidad de cambio catiónico: 85,1 meq/100 gramos de arcilla.

#### Ejemplo 5

10

Se tomaron 27,9 kg de gel de silicato sódico como el descrito en el ejemplo 1, y se disolvieron en 227 litros de agua destilada, calentando a 65°C y pasando a través de un lecho de resina de cambio iónico de polistireno con ácido sulfónico, a fin de preparar un sol de ácido polisilícico. El pH del efluente se mantuvo por bajo de 3. A este sol se le añadieron 20,4 kg de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Lograda la solución de este gel de aluminio, se añadieron 18,15 kg de amoníaco acuoso al 28%, para precipitar la sílice y la alúmina. Al finalizar este tratamiento, el pH había subido a 8,5. Este gel coprecipitado fue filtrado, y la torta de filtro repulpada en agua destilada y filtrada de nuevo. Este proceso de lavado se continuó repitiéndolo cinco veces, obteniéndose como resultado un contenido final de Cl<sup>-</sup> de 0,2%. Esta torta final de filtro se dispersó en agua destilada a un volumen total de 227 litros. No se añadió más álcali sobre el amoníaco restante de la etapa de precipitación. Esta dispersión final se puso luego en autoclave a 285°C y 67 ate (atmósferas efectivas) durante 44 horas. El tiempo necesario para llevar a su tempera

15

20

25

30

297146



tura este volumen de suspensión fue de 11 horas, y el producto de reacción se dejó enfriar durante 35 horas antes de seguir tratándolo. El producto se sacó del autoclave, se filtró y lavó dos veces con amoníaco acuoso diluído, y la torta de filtro lavada fue secada a 99°C durante toda la noche. La investigación de la capacidad de cambio ca-  
 5 tiónico del producto dio los siguientes resultados:

	Capacidad (total) de cambio catiónico	148,3 meq/100 g pro ducto seco.		
10	Ca <sup>++</sup> cambiabile presente . . . . .	2,3 meq/100 g	"	"
	Na <sup>+</sup> " " . . . . .	2,0 meq/100 g	"	"
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> " " . . . . .	144,8 meq/100 g	"	"

No se descubrió nada de Mg<sup>++</sup>.

Ejemplo 6

En un litro de agua destilada se mezclaron jun-  
 15 tamente 31,6 g de caolinita, 18,8 g de diatomita lavada en ácido y 1,82 g de NaOH. La suspensión resultante fue colo-  
 cada en un autoclave y luego tratada hidrotérmicamente a  
 20 300°C durante 5 días. El pH de la suspensión obtenida co-  
 mo producto era de alrededor de 6. Esta suspensión fue  
 filtrada y lavada dos veces volviendo a suspender en amo-  
 níaco acuoso diluído, y después se lavó dos veces con  
 25 agua, también por este procedimiento de volver a suspen-  
 der. La torta final de filtración fue secada a 105°C.

Ejemplo 7

Se tomaron 69 kg de solución de silicato sódico  
 como la descrita en el ejemplo 1 y se disolvieron en 322  
 30 litros de agua destilada, convirtiéndolos en un sol de aci



do polisilícico mediante un procedimiento de cambio iónico como en los ejemplos 1 y 5. Al sol de sílice se le añadieron 18,5 kg de trihidrato de alúmina con un contenido de 64,9% de  $Al_2O_3$ , y a esta mezcla se le añadieron luego 1,58 kg de  $NH_4F$  y 0,136 kg de  $NH_4OH$ . El pH final, antes del tratamiento, era de 8,5. Esta suspensión fue calentada a 285°C y 67 ate durante 44 horas. El tiempo necesario para alcanzar esta temperatura fue de 11 horas. La carga del autoclave fue enfriada con el auxilio de serpentines de refrigeración durante un período de cuatro horas. El producto fue luego recuperado por filtración, lavado y secado a 98°C en bandejas de un día para otro.

#### Ejemplos 8 y 9

Los productos de los ejemplos 5 y 7, respectivamente, fueron calcinados a 500°C durante una hora, obteniéndose en cada caso el correspondiente mineral tipo arcilla hidrogenado.

#### Ejemplo 10

El material secado a estufa del ejemplo 6 fue molido al tamaño de malla 30-60, siendo una parte del producto granular desecada a 700°C durante 2 horas y luego enfriada al aire. Este producto calcinado fue colocado en un pequeño vaso, añadiendo HCl 1-normal hasta hacer una suspensión que se agitaba con facilidad; la mezcla se puso en ebullición sobre placa caliente, y luego se retiró y se decantó la solución de HCl una vez sedimentado el material granular al fondo del vaso. Este ciclo se repitió tres veces; a continuación, la muestra fue lavada dos ve-



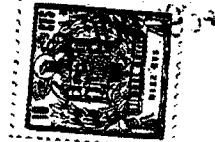
ces con agua destilada y secada a 105°C.

Se llevó a cabo una evaluación catalítica de va-  
rios de los materiales sintéticos producidos del modo  
arriba indicado, y esta evaluación fue realizada por me-  
dio de un método microcatalítico descrito en un artículo  
de la Gulf Research & Development Company titulado "A  
Semi-Automatic Microreactor for Catalytic Research" ("Mi-  
croreactor semiautomático para investigación catalítica"),  
por Hall, McIver y Weber, Ind. and Eng. Chem., 52, 421 ( 1960).

Este método microanalítico da los siguientes re-  
sultados experimentales: conversión porcentual de 2,3-di-  
metilbutano en productos, peso de catalizador de muestra  
contenido en un volumen fijo, y energía aparente de acti-  
vación en kilocalorías por mol (kcal/M) para el cracking  
del 2,3-dimetilbutano. El porcentaje de conversión, junta-  
mente con el peso de muestra y área superficial en metros  
cuadrados por gramo ( $m^2/g$ ) de catalizador (determinados  
por el conocido método de Brunauer-Emmett-Teller, utili-  
zando nitrógeno como adsorbato) pueden luego convertirse  
en un número relacionado con la actividad por unidad de  
área de superficie del catalizador. Este parámetro deri-  
vado se conoce como actividad específica, y se obtiene di-  
vidiendo el porcentaje de conversión por el producto del  
área de superficie y el peso de la muestra, y multiplican-  
do luego este resultado por el factor arbitrario de 100.

Como el porcentaje de conversión depende decidi-  
damente de la temperatura, se utiliza una temperatura nor-  
mal de reacción de 525°C a fin de poder comparar adecuada-  
mente las propiedades de cracking de los catalizadores.

297146



Cuando el porcentaje de conversión se indica como superior a 100%, es éste un valor extrapolado y significa, sencillamente, que la conversión al 100% tuvo lugar en realidad a una temperatura inferior a 525°C.

5 La tabla I que sigue relaciona los diversos catalizadores de cracking producidos en las muestras arriba indicadas, y los diversos parámetros obtenidos por el método microcatalítico descrito. En esta tabla se incluyen valores correspondientes obtenidos con tres catalizadores de cracking comerciales distintos: la muestra "A" es un catalizador usual de sílice-alúmina; la muestra "B" es una forma de catalizador comercial de alto contenido de alúmina; y la muestra "C" es un catalizador "natural" de arcilla de halloysita.

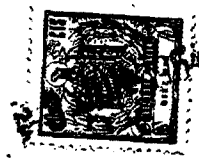
15

TABLA I

Producto del ejemplo num.	% de conversión a 525°C	Actividad específica	Area de superf. m <sup>2</sup> /g	Energía de activación kcal/mol
2	75	21,1	120	18
20 4	101	15,5	99	18
8	171	31,8	91	24
9	82	15,3	94	19
10	49	30,6	129	20
A	70	5,4	425	21
25 B	41	5,2	163	18
C	51	8,4	115	18

30

Como evidentemente se deduce de esta tabla, los catalizadores conforme a la presente invención producen en general mayores porcentajes de conversión y tienen acti



vidades específicas muy superiores a la de cualquiera de los catalizadores comerciales relacionados.

Ejemplo 11

5 El producto hecho con arreglo al ejemplo 1 se puso en dispersión añadiendo 129 g del material a 4000 ml de agua calentada a 70°C. La dispersión resultante fue agitada con un mezclador batidor tipo "Lightnin" a 600 rpm durante 30 minutos. Después de esta agitación inicial se introdujeron 76,7 g de cloruro de dimetil-sebo dihidro  
 10 genado-amonio, y se agitó la suspensión durante 15 minutos, manteniéndose la temperatura original. El producto resultante fue filtrado utilizando un embudo Buchner nº. 5 y papel de filtro de textura media. La velocidad de filtra-  
 15 ción, según se vio, era muy lenta. La torta de filtro fue secada en una estufa con ventilador, a 70°C durante 8 horas, y triturada en un molino de martillos utilizando un tamiz perforado de 0,61 mm.

Utilizando el producto así preparado se obtuvo una grasa al 10% utilizando un aceite bruto costero ("Coco-  
 20 noco 400"), por simple mezcla y calentamiento. Como auxiliar de dispersión se empleó acetona a una concentración de 4%, como es corriente en el ramo de las grasas organófi-  
 las de bentonita. Los datos de ensayo de la grasa son los  
 25 siguientes:

Miliequivalentes <sup>■</sup>	% humedad	Penetración ASTM, mm x 10	
		60x	10.000x
99,42	0,80	368	365

30 <sup>■</sup> Miliequivalentes de cation orgánico de amonio por cada 100 gramos del material tipo arcilla.



Como se verá, fue preparada una buena grasa do-  
tada, entre otras características, de buena retención de  
la penetración al ser trabajada, conforme al método de en-  
sayo aplicable de la American Society for Testing Materials.

5

EJEMPLO 12

Con una cantidad del producto del ejemplo 1 se  
preparó un lodo de perforación de pozos petrolíferos, po-  
niéndola en dispersión en agua mediante el uso de un agi-  
tador de gran velocidad, tipo de laboratorio, corriente en  
el ramo. Se prepararon dos lodos, de 22,7 y 25 kg de pro-  
ducto por barril (143 y 157 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente) de lo-  
do de perforación, ajustando el pH a 8,0 - 8,1 con sosa  
cáustica normal, y estos lodos fueron ensayados con arre-  
glo al método expuesto en los procedimientos de ensayo apli-  
cables prescritos por el API (American Petroleum Institute)  
en su Código 29, con los resultados siguientes:

10

15

20

25

30

Concentración, kg/m <sup>3</sup> . . . . .	143	157
Viscosidad Stormer, cp . . . . .	10	16
Gel In. Stormer g . . . . .	0	0
Gel 10 min. Stormer g . . . . .	0	0
pH . . . . .	8,1	8,0
Viscosidad plástica, Fann, cp . . . . .	8,5	9,5
Límite elástico, Fann, kg/m <sup>2</sup> . . . . .	0,22	0,78
Filtrado, API, cm <sup>3</sup> . . . . .	16,0	14,8
Torta de filtración, mm . . . . .	2,4	2,4

Por los resultados anteriores puede calcularse  
que el producto dio de 39 a 50 barriles (6200 a 7950 li-  
tros) de lodo de 15 centipoises por tonelada de producto  
seco. El material, como puede verse por los resultados de



los ensayos, resulta adecuado para preparar lodos para operaciones de perforación de pozos en general.

Ejemplo 13

5 El producto del ejemplo 1 fue molido al tamaño de malla 4 a 8 y calentado a 175°C a un peso de equilibrio. Luego fue enfriado y colocado en un tubo de 2,54 mm de diámetro, y se hizo pasar aire saturado con agua a la temperatura ambiente (25°C), a razón de 3,8 litros por minuto. La circulación del aire se prolongó durante tres horas, tiempo en el cual el punto de rocío del aire efluyente descendió a -23°C, lo que corresponde a un descenso total de 48°C en el punto de rocío, y luego subió gradualmente a +20°C; en este punto se detuvo el paso de circulación de aire, y se determinó el aumento de peso del deshidratante. El aire saturado con agua a 25°C contiene aproximadamente 0,23 g H<sub>2</sub>O/100 litros y, con el caudal de aire utilizado, el deshidratante fue atravesado aproximadamente por 16 g de H<sub>2</sub>O. El deshidratante (67 g de peso en seco) adsorbió 8,8 g de este agua, correspondiendo a 20 ello una capacidad de deshidratación (a base del peso en seco del deshidratante) de 13,1%. Este producto, por consiguiente, resulta adecuado como deshidratante.

25 Como antes se ha dicho, para una mezcla particular de reacción y una particular temperatura elegida dentro de los límites ya expuestos, habrá un tiempo de reacción óptimo para esa temperatura y con el cual se tendrá el mejor producto conforme a la invención. Por "mejor producto", naturalmente, se quiere dar a entender un producto que presente en grado máximo las características ya ex 30



puestas y que figuran en las reivindicaciones. Se da como  
ejemplo una serie de experiencias efectuadas a distintos  
tiempos de reacción, en las cuales la mezcla de reacción  
fue la ya indicada en el ejemplo 3 que antecede, pero con  
5 una temperatura de reacción de 300°C. La serie comprendió  
cinco experiencias con tiempos de reacción de sólo 1/2 día  
y hasta de 3 días. Para el producto resultante de cada una  
de las experiencias se determinó la capacidad de cambio  
catiónico, y además, en la serie de productos, se investi  
10 gó por los métodos de difracción de rayos X arriba citados,  
la naturaleza de la cresta 001. Finalmente, los productos  
fueron calcinados a 500°C, aunque sin el lavado con ácido  
descrito, por ejemplo, en el ejemplo 4, y se investigaron  
las características de cracking de hidrocarburos. Los re-  
15 sultados de todas estas pruebas se reflejan en la tabla  
resumen que sigue:

TABLA II

Tiempo de síntesis: días	CCC meg/100 g (6)	A.S. m <sup>2</sup> /g	Intensidad (06) resp. a patrón arbitrario	d <sub>001</sub> orientado, Å	50% HR Solvatado c/glicerol	Densidad aparente 30/60 g/cm <sup>3</sup>	% conv. de DMB. a 525°C	Actividad específica a 525°C
1/2	71,64	133	0,40	11,7(1)	no data	0,47	10,1(5)	--
1	90,46	80	0,84	11,9	17,0	0,44	45,8	8,7
1 1/2	110,67	83	1,13	11,8	17,3(2)	0,93	67	12,4
2	91,28	77	1,08	11,8	16,7(3)	0,99	30	5,6
3	81,92	62	1,13	11,8	17,7 & 9,2 (4)	0,93	10,2(5)	--

■ Capacidad de cambio de cationes.

■ Area de superficie.

(1) (001) muy ancho y de poca intensidad.

(2) gran saliente angular con centro a 9,95 Å

(3) gran saliente angular con centro a unos 10,2 Å

(4) el espectro basal se divide en dos crestas dis-

tintas a 17,7 y 9,2 Å, indicando una mezcla fi-

sica de componentes tipo mica y tipo montmorillonita.

(5) sólo cracking térmico

(6) a base de seco (equilibrio a 105°C).

297146





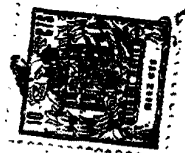
En relación con los resultados expuestos en la tabla II pueden hacerse las siguientes conclusiones y observaciones:

5 (a) La poca intensidad del (001) para la muestra de 1/2 día se debe a la presencia de una pequeña cantidad de material cristalino en presencia de una cantidad relativamente grande de material amorfo (la intensidad relativa del (06) es de 0,40 para la muestra de 1/2 día; el índice de equilibrio es de alrededor de 1,13).

10 (b) El producto que cristaliza inicialmente es, en este caso y predominantemente, plaquitas de tipo montmorillonita interestratificadas con una menor proporción de capas de tipo mica. Esta disposición parece esencialmente constante hasta que se obtiene la proporción o cantidad de equilibrio de material cristalino (nótese el comportamiento de la intensidad de (06)). Más allá de este punto, la cantidad total de material cristalino permanece constante (obsérvese la constancia de la intensidad relativa de (06) en todo el margen de 1 1/2 a 3 días), pero hay una tendencia creciente a que el material interestratificado se separe en una mezcla de dos fases independientes. Este cambio aparece en forma de angulosidad de hombros en el (001) de las muestras de 1 1/2 y 2 días tratadas con glicerol. Finalmente, este (001) se separa o divide en dos crestas distintas en el caso de la muestra de 3 días solvatada con glicerol, siendo el espaciamento de una de las crestas característico de un complejo de montmorillonita-glicerol, mientras el espaciamento de la otra cresta es más característico de las micas.

30 (c) El óptimo de actividad catalítica ocurre a-

297146



parentemente en el punto en que se obtiene el máximo rendimiento de producto interestratificado.

5 (d) El área superficial, en general, decrece en función del tiempo de síntesis a esta temperatura. El área de superficie de una muestra de 0 días (esto es, mezcla sin reaccionar) era de  $66,7 \text{ m}^2/\text{g}$ , sin embargo, de modo que tuvo lugar un aumento inicial de área.

10 (e) La capacidad de cambio de cationes también pasa por un máximo en función del tiempo de síntesis. El máximo de CCC tiene lugar para la muestra que da también el máximo de actividad de cracking. Hay que recordar que todos estos datos se refieren concretamente a una particular mezcla de sustancias de reacción y a unas particulares condiciones de trabajo solamente. No se sigue de ello necesariamente que una variación en los materiales reactivos  
15 o en las condiciones del proceso dé como resultado el mismo comportamiento general, esto es, la existencia de puntos óptimos para algún tiempo de reacción dependiente de la temperatura. Es probable, no obstante, que se obtengan resultados paralelos. Ahora bien, estos resultados serán  
20 útiles para aquellos que deseen poner en práctica la invención.

Es instructivo hacer notar que la totalidad de esta serie de experiencias recién detalladas está en cierto modo cerca de la línea fronteriza que determina el campo útil de la invención. Así, la temperatura de  $300^\circ\text{C}$  es  
25 algo menos favorable que la de  $285^\circ\text{C}$ , utilizada con frecuencia en los demás ejemplos aquí dados. De acuerdo con la naturaleza de esta serie, puede observarse que la conversión de DMB y la actividad específica óptimas obtenidas  
30



fueron respectivamente de 67% y 12,4; y si bien éstos son valores buenos, no son tan altos como los logrados en otras experiencias efectuadas en condiciones más favorables, como se indica en la tabla I precedente.

5 Si bien la invención se ha descrito con el auxilio de varios ejemplos concretos ilustrativos, es evidente, como se desprende de las exposiciones en general y de la naturaleza misma de la invención, que pueden hacerse numerosas modificaciones, variaciones y sustituciones en los ingredientes, en los aparatos utilizados, en las condiciones empleadas, en detalles diversos de procedimiento, etc. Por consiguiente, se sobrentiende que, dentro del amplio ámbito de las reivindicaciones que siguen, la invención puede ponerse en práctica de modo distinto al concretamente descrito en los ejemplos ilustrativos.

10  
15  
20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 27 de Julio de 1.962, bajo el número 212.829, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

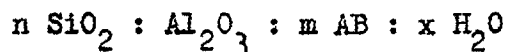
25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de

**297146**



un mineral estratificado análogo a la arcilla caracterizado por tener la fórmula empírica:



5 en donde las retículas de la estratificación comprenden dicha sílice, dicha alúmina y dicha B, y en donde n es de 2,4 a 3,0, m es de 0,2 a 0,6, A es un equivalente de un catión intercambiable que tiene una valencia no mayor de 2, y es exterior a las retículas, B comprende iones negativos consistente en  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  ó  $1/2 \text{O}^{--}$  y mezclas de los mismos, y es interior a la retícula, y x es de 2,0 a 3,5 para 50% de humedad relativa, estando caracterizado dicho mineral por un espaciamiento  $d_{001}$  para dicha humedad dentro del margen que se extiende desde un límite inferior de aproximadamente 10,4 Å hasta un límite superior de aproximadamente 12,0 Å cuando A es monovalente, hasta aproximadamente 14,7 Å cuando A es divalente y hasta un valor intermedio de 12,0 Å y 14,7 Å cuando A incluye tanto cationes monovalentes como divalentes.

20 2.- Mejoras introducidas en la fabricación de un mineral de acuerdo con el punto 1 caracterizado por el hecho de que A comprende  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $1/2 \text{Ca}^{++}$ ,  $1/2 \text{Mg}^{++}$ ,  $1/2 \text{Sr}^{++}$  ó  $1/2 \text{Ba}^{++}$  y mezclas de los mismos.

25 3.- Mejoras de acuerdo con los puntos 1 ó 2 caracterizadas por el hecho de que dicho  $d_{001}$  es aproximadamente 10,7 Å .

30 4.- Mejoras de acuerdo con uno de los puntos precedentes caracterizadas por el hecho de que n es aproximadamente 2,5, m es aproximadamente 0,52, x es aproximadamente 2,7, A es  $\text{Na}^+$ , B es  $1/2 \text{O}^{--}$  y dicho espaciamiento



$d_{001}$  es aproximadamente 10,7 Å.

5 5.- Mejoras de acuerdo con uno de los puntos 1 a 3 caracterizadas por el hecho de que  $n$  es aproximadamente 2,5,  $m$  es aproximadamente 0,52,  $x$  es aproximadamente 2,7, A es  $NH_4^+$ , B es  $1/2 O^{--}$ , y dicho espaciamiento  $d_{001}$  es aproximadamente 10,7 Å.

10 6.- Mejoras introducidas en la fabricación de un mineral estratificado análogo a la arcilla adaptable para ser convertido en la forma hidrogenada de dicho mineral por calcinación consistente esencialmente en el producto del punto 1, en que A es predominantemente  $NH_4^+$ .

15 7.- Mejoras introducidas en la fabricación de un mineral estratificado análogo a la arcilla adaptable para ser convertido en la forma hidrogenada de dicho mineral por calcinación que consiste esencialmente en el producto del punto 1, en que  $n$  es aproximadamente 2,5,  $m$  es aproximadamente 0,52,  $x$  es aproximadamente 2,7, A es  $NH_4^+$ , B es  $1/2 O^{--}$ , y dicho espaciamiento  $d_{001}$  es aproximadamente 10,7 Å.

20 8.- Mejoras introducidas en la fabricación de una mezcla de reacción adaptable para formar un nuevo mineral sintético estratificado análogo a la arcilla de acuerdo con el punto 1, sometiénolo en autoclave a una temperatura dentro del margen de 280° a 315°C caracterizado por consistir esencialmente en: agua; una pequeña proporción de alúmina; sílice en la relación molar a dicha alúmina de 2,7 a 3,3; y un catión que comprende amonio, sodio, litio, potasio, calcio, bario o estroncio y mezclas de los mismos, conjuntamente con una cantidad equivalente de un anión que comprende hidroxilo o fluoruro y

25

30

297146



mezclas de los mismos, estando presente dicho anión en una relación molar a dicha alúmina de 0,2 a 0,6.

5 9.- Mejoras introducidas en la fabricación de la mezcla de acuerdo con el punto 8 caracterizadas por el hecho de que dicho catión es sodio y dicho anión es hidroxilo.

10 10.- Mejoras introducidas en la fabricación de la mezcla de acuerdo con el punto 8, en que dicho catión es  $\text{NH}_4^+$ .

11.- Mejoras introducidas en la fabricación de un mineral estratificado análogo a la arcilla.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

3 JUN 1964

P. A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poderes

297146

Fig. 1.

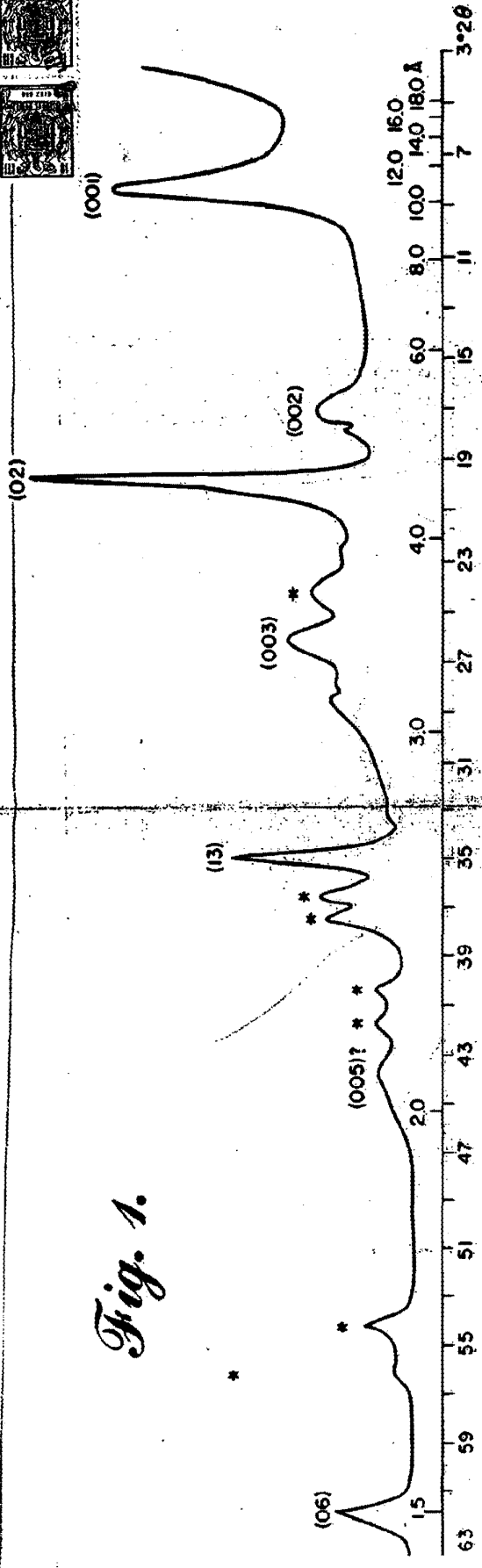


Fig. 3.

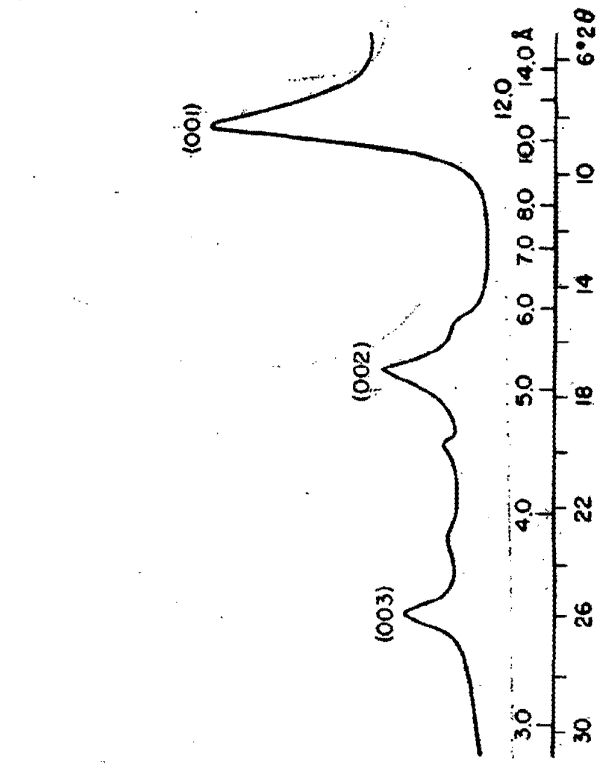
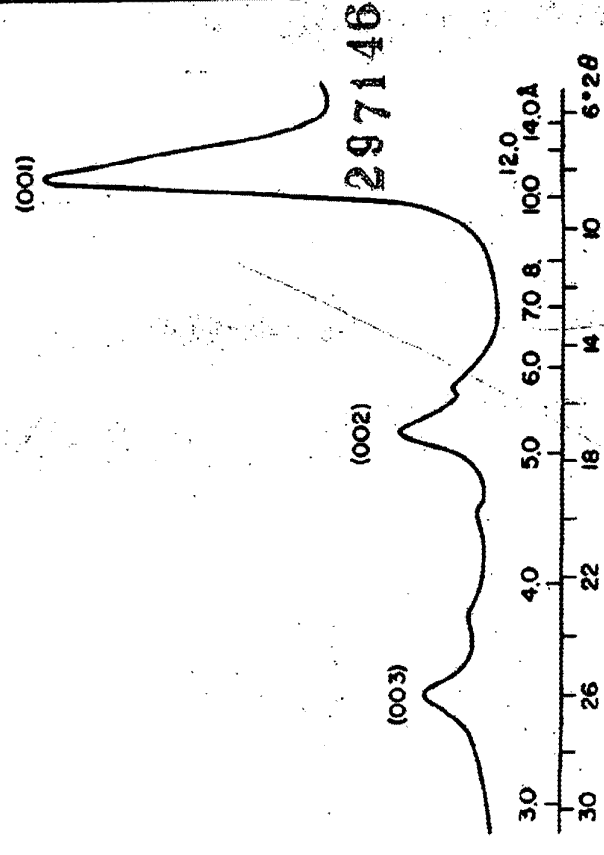


Fig. 2.



Alberto de Elzaburu  
Por Físico