



1965

Corresponding to  
U.S. 374.810

314080

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 11 de junio de 1.965, con el nº 314.080

e n

E S P A Ñ A

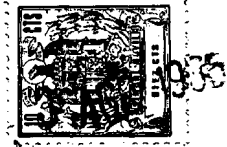
por VEINTE años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Gulf Building, 7th Avenue and Grant Street, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE SILICE Y ALUMINA"

---

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar composiciones de silice-alumina. Más particularmente, este invento se refiere a un procedimiento para preparar geles microporosos de silice-alumina de alta área superficial, con una alta area superficial, con una alta proporción del volumen de poros, en poros de pequeño radio, y un contenido extremadamente bajo en contaminantes de metal alcalino. Las composiciones producidas por el procedimiento de este invento son particu-

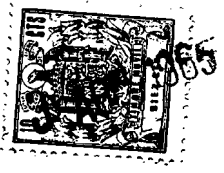


larmente útiles como catalizadores de craquización.

Los geles de silice-alumina han sido preparados mezclando una solución acuosa diluida de silicato de sodio, comunmente denominada vidrio soluble, con ácido sulfúrico para formar una mezcla de sol de silice y sulfato de sodio, y añadiendo a esta mezcla una solución de sulfato de aluminio. Seguidamente se añade amoniaco acuoso para llevar a cabo la formación de un gel de silice-alumina.

Los metales alcalinos, incluso en pequeñas proporciones en las proximidades de unas pocas centésimas por cien o cosa similar, tienen un efecto perjudicial sobre la actividad de craquización de los catalizadores de silice-alumina. Por ésto ha sido necesario lavar los geles, tales como los anteriormente descritos, para retirar de ellos las iones sodio o de otros metales alcalinos incorporados en estos geles durante su preparación. Aunque por tal lavado el contenido en metal alcalino de los geles de silice-alumina ha sido reducido sustancialmente, no ha sido posible reducir el contenido en metal alcalino de los catalizadores comerciales de craquización de silice-alumina hasta la extensión en que el efecto perjudicial de estos metales alcalinos haya sido superado completamente. Por ejemplo, una silice-alumina comercial que contiene 25% de alumina y producida por el procedimiento antes descrito resultó estar contaminada con aproximadamente 0,05% de sodio. La retirada del contenido en metal alcalino por lavado resulta crecientemente difícil según crece el contenido en alumina de los geles por encima del 25%.

Los técnicos anteriores, reconociendo la dificultad de lavar los contaminantes de metalalcalino de las compo-



siciones de gel de sílice-alumina, han tratado de preparar composiciones de sílice-alumina de bajo contenido en metal alcalino y alta actividad de craquización. De hidrocarburos utilizando como material de partida soles de sílice de bajo contenido de metal alcalino. Por ejemplo, se ha propuesto mezclar un sol de sílice preparado por metatesis en un lecho de una resina intercambiadora de iones con hidrosoles de alumina. Desafortunadamente, aunque el contenido en metal alcalino de los geles de sílice-alumina preparados por este procedimiento es bajo, su actividad catalítica de craquización vuelto a resultar pobre debido, se supone, a una estructura de poros menos ventajosa en la que la preponderancia del volumen de poros está en poros de gran radio -por ejemplo, en poros con radios mayores que 50 Angstroms. Esto resulta se supone, de una heterogeneidad de la estructura del gel. Aunque la causa de la heterogeneidad supuesta no es conocida, puede resultar de la dificultad de homogeneizar dos componentes, los cuales tienen ambos naturaleza coloidal, opuesta a la disuelta.

Se ha propuesto también preparar composiciones de sílice-alumina impregnando un hidrosol de sílice con una sal de metal alcalinoterreo, llevando a cabo la gelificación del hidrosol impregnado, por ejemplo dejando reposar el sol, y tratando el gel resultante con una sal de aluminio. Tales geles, aunque poseen alguna actividad de craquización, no son no obstante totalmente activos para este fin y, en realidad, son considerados menos satisfactorios que los geles preparados con hidrosoles de alumina. Esta falta de actividad completa puede ser debida a la



neutralización por iones residuales de metal alcalinoterreo de algunos de los puntos ácidos de la composición de silice-alumina.

5           Con el presente invento se crea un método para preparar composiciones de silice-alumina sustancialmente exentas de contaminantes de metal alcalino y alcalinoterreo, y que al mismo tiempo tienen alta actividad craquizadora y una estructura porosa con una preponderancia del volumen de poros en poros de pequeños radios por ejemplo, radios menores de 50 Angstroms, preferiblemente menores de 30 Angstroms. Las composiciones preparadas por el método de este invento contienen en general menos de 0,01% de metales alcalinos. De acuerdo con este invento, un sol de silice diluido, sustancialmente exento de contaminantes cationicos, es mezclado con una solución acuosa de una sustancia capaz de producir cationes aluminio en solución acuosa, por ejemplo una solución de hexahidratos de cloruro de aluminio. Entonces la gelificación de la mezcla resultante se lleva a cabo por ejemplo por adición, a la mezcla, de amoníaco acuoso. Deseablemente, el gel es lavado para retirar el anion cuya fuente era la solución que contenía el cation aluminio. Para disponer el gel para su uso catalítico puede ser secado y calcinado o, para otros usos catalíticos, puede ser impregnado con sales de metales catalíticamente activos antes de secar y calcinar.

10

15

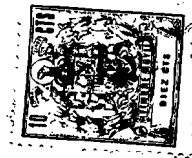
20

25

De acuerdo con el presente invento están disponibles un cierto número de métodos para preparar el sol de silice diluido exento de cationes. Preferiblemente, una solución diluida de silicato de sodio es hecha circular, por ejemplo por percolación o bombeo, a través de un lecho de material

30

314080

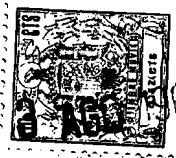


de intercambio de cationes provisto de protones para recuperar un efluente de sol de silice diluido sustancialmente exento de contaminantes cationicos. En este metodo se puede utilizar cualquier silicato soluble. Sin embargo, se prefiere utilizar soluciones de silicato de sodio que aparecen comunmente bajo el nombre de "vidrio soluble" a causa de que las soluciones son baratas y facilmente disponibles.

A causa de que el sol utilizado como material de partida de acuerdo con este invento debe ser diluido, a saber el sol de silice que contiene menos del equivalente de 5% de silice, preferiblemente entre 1 y 3% de silice, se prefiere emplear para su preparacion una solucion diluida de silicato soluble- es decir una que no contenga mas del equivalente de aproximadamente 5%, y preferiblemente entre 1 y 3% de silice. Las soluciones mas diluidas que las que contienen el equivalente de 1% de silice son satisfactorias pero llevan consigo la manipulacion de mas liquido para una cantidad dada del producto de silice-alumina.

Se puede emplear cualquier material de intercambio de cationes solido, insoluble en agua en esta realizacion del metodo de este invento. Resinas de intercambio de cationes de alta capacidad de intercambio de cationes, tales como, por ejemplo, resinas de formaldehido fenol sulfonadas o resinas de poliestireno sulfonadas reticuladas con divinilbenceno, tales como Amberlite IR-120 (fabricada por Rohm and Haas) han dado excelentes resultados en la produccion de soles de silice diluidos. Se pueden utilizar otros materiales de intercambio de cationes tales como carbon o madera tratados con acido sulfurico. En cualquier caso el material de intercambio de iones debe estar en forma acida.

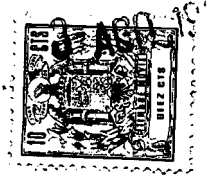
314080



Puede ser puesto en esta forma por lavado con un ácido fuerte apropiado, tal como ácido sulfurico o ácido clorhidrico; el ácido residual que se adhiere a los granulos del material de intercambio de iones o que permanecen dentro de los intersticios en el lecho de material de intercambio de iones puede ser separado por lavado con agua.

Para producir el sol de silice exento de cationes se puede emplear un único lecho de material de intercambio de cationes o una pluralidad de lechos dispuestos en serie o en paralelo, o en ambas formas. Cuando se emplean lechos en serie, es conveniente alimentar la solución de silicato reciente al lecho agotado más próximo de material de intercambio de cationes, saliendo un sol de silice sustancialmente exento de cationes del lecho más recientemente regenerado de material de intercambio de iones. La regeneración se efectua por lavado con ácido, tal como se describe anteriormente para la preparación inicial del material de intercambio de iones. Para determinar cuando está agotado un lecho, es conveniente medir de forma continua, o de tiempo en tiempo, el pH o la conductividad del efluente de sol de silice. El pH de un sol satisfactorio está en la proximidad de 3, y su conductancia especifica está en la proximidad de  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Cuando el pH sube a aproximadamente 5, el tratamiento debe ser interrumpido para la regeneración y ventajosamente para la permutación de los lechos de material de intercambio de iones.

Están también dentro de la finalidad de este invento emplear sol de silice diluido preparado por otros métodos, sustancialmente exento de contaminantes cationicos. Por ejemplo, se puede preparar un sol satisfactorio de silice exen-



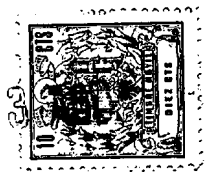
to de cationes diluido, por hidrolisis de ortosilicato de etilo o de tetracloruro de silicio.

De acuerdo con el método de este invento, los soles de silice diluidos sustancialmente exentos de contaminantes cationicos deben de ser mezclados prontamente con una solución acuosa de una sustancia que produzca cationes aluminio; es decir que los soles de silice deben estar recientemente preparados.

Para la práctica del presente invento se puede utilizar una solución acuosa de cualquier sustancia que produzca cationes aluminio en solución acuosa, por ejemplo soluciones acuosas de hexahidrato de cloruro de aluminio, nitrato de aluminio o sulfato de aluminio. Se han empleado con excelentes resultados de acuerdo con este invento soluciones de hexahidrato de cloruro de aluminio, que es abundante y barato. Soluciones acuosas de sustancias que producen aluminio anionico en solución acuosa, por ejemplo soluciones de aluminato de sodio, son inapropiadas para la práctica del presente invento.

La mezcla del sol de silice sustancialmente exento de cationes con la solución acuosa que contiene cationes aluminio deberá ser suficientemente completa para producir un liquido completamente homogéneo. A causa de que los soles de silice diluidos exentos de cationes son inestables con una tendencia a gelificar, es esencial, tal como se ha indicado anteriormente, que el sol de silice se utilice pronto después de su preparación, por ejemplo, dentro de las 12 horas después de su preparación, preferiblemente dentro de una hora después de su preparación. Verdaderamente, cuando el sol de silice se prepara haciendo circular un si-

314080



licato soluble a través de un lecho de resina de intercambio de iones, una práctica excelente de acuerdo con el presente invento es hacer circular el sol de silice directamente desde el lecho de resina de intercambio de iones a una solución acuosa de una sustancia que produce cationes aluminio. Antes de la gelificación del sol de silice, tiene lugar un sutil cambio en el sol, analogo posiblemente a una polimerización. En la practica del presente invento, el sol de silice recientemente preparado es mezclado con una solución acuosa de una sustancia que produce cationes aluminio antes de que haya avanzado dicho sutil cambio, es decir inmediatamente o poco despues de la preparacion del sol de silice exento de iones.

Los soles de silice disponibles en el mercado y caracterizados como "estabilizados" son inapropiados e insatisfactorios para la práctica del presente invento. La utilización de tales soles de silice como materiales de partida da como resultado composiciones de silice-alumina de inferior actividad catalitica de craquización y con una pequeña proporción del volumen de poros en poros de pequeño radio. Estos soles de silice no están sustancialmente exentos de contaminantes cationicos.

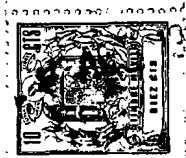
Al seleccionar el compuesto de aluminio a emplear en solución acuosa en la práctica del presente invento, es importante distinguir las sustancias que producen cationes aluminio en solución acuosa de las sustancias que producen óxidos de aluminio u óxidos de aluminio hidratados. Los últimos, dispersados como hidrosoles de alumina, son materiales de partida insatisfactorios para el procedimiento del presente invento. Tales hidrosoles, si se emplean, con



ducen a composiciones de sílice-alumina de inferior actividad de craquización y a una distribución del volumen de poros en poros de diametro mayor. Los hidrosoles de alumina no prestan una conductividad apreciable al agua en la que son dispersados, y estan caracterizados mas bien por un caracter coloidal en vez del caracter altamente catiónico necesario para la practica de este invento. Los compuestos de organo aluminio reactivos, por ejemplo trietil aluminio, cuando estan mezclados con agua producen oxidos de aluminio hidratados y son inapropiados para la practica del presente invento.

Despues de homogeneización completa de la mezcla de sol de sílice recientemente preparado diluido, y de una solución acuosa de una sustancia que produce cationes aluminio, la gelificación se lleva a cabo aumentando el pH de la mezcla. Esto se puede efectuar convenientemente por adición de amoniaco acuoso con agitación o adición de amoniaco gaseoso, por ejemplo a través de un rociador. El agente alcalino escogido para elevar el pH de la mezcla de sol de sílice y de la solución que contiene cationes aluminio deberá ser tal que no deje residuo dañino en la composición resultante de sílice-alumina. Por esta razon, las soluciones de hidroxido de metal alcalino son insatisfactorias, por que dejan en el producto un residuo de metal alcalino difícil, por no decir imposible, de eliminar por lavado. El amoniaco, por otra parte, es barato, facilmente disponible, y no deja residuo por calcinación del gel resultante. Se pueden emplear otras bases, tales como hidroxido de trimetil amonio, hidrazina o hidroxido de quinolio, pero son caras y no parecen mostrar ninguna ventaja.

314080



El gel resultante es separado, por ejemplo por filtración o centrifugación y es lavado, y puede ser secado y calcinado.

5 Para disponer los geles de silice-alumina del presente invento para su uso como catalizadores de craquización, son secados por ejemplo en un horno durante la noche a 116°C y son calcinados, por ejemplo a 482°C-593°C, durante 8 horas.

10 Los siguientes ejemplos están pensados para ilustrar el método del presente invento y para mostrar la utilidad del producto del método, pero no han de ser considerados de ninguna manera como limitadores del alcance del presente invento.

#### 15 Ejemplo 1

En una columna de aproximadamente 10 cm. de diámetro interior se colocó un lecho de 500 g. de resina Amberlite IR-120, un poliestireno sulfonado reticulado con divinil benceno y fabricado por Rohn and Haas Company. Esta resina 20 fué convertida seguidamente a la forma ácida haciendo circular 3,5 litros de ácido clorhídrico al 10% a través del lecho. El lecho fué lavado con agua para retirar de él el exceso de ácido.

25 Se mezcló silicato de sodio marca Philadelphia Quartz "N" (313,5 g.; 28,7% de  $\text{SiO}_2$ ), con 3 litros de agua, y la mezcla fué hecha circular a través del lecho de resina de intercambio de iones tratada tal como se describe en el párrafo precedente. El ion sodio fué retenido sobre el lecho y el líquido que salía de la columna era un sol de silice 30 sustancialmente exento de sodio. Para retirar el sol de si-

314080



lice residual de la columna, se hizo circular a través de ella un litro de agua.

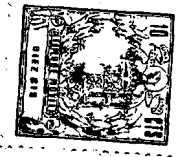
Esta solución fue mezclada seguidamente con el sol de silice cuya preparación se describió en el párrafo precedente. A la mezcla resultante se añadieron 150 ml. de amoniacaco acuoso diluido (8% de  $NH_3$ ) con agitación constante para obtener un pH de 8,1. Esto dió como resultado una suspensión de hidrogel de silice-alumina. La suspensión fue filtrada y la torta fue lavada con agua a la que se habían añadido 5 ml. de amoniacaco acuoso concentrado por litro. Se continuó el lavado hasta que la conductividad del agua de lavado hubo bajado a un nivel constante.

La torta de filtro fue secada a  $121^{\circ}C$  durante 16 horas y fue calcinada seguidamente a  $482^{\circ}C$  durante 16 horas. El material resultante tenía una composición correspondiente a 90% de silice y 10% de alumina, y contenía menos de 0,01% de sodio.

### Ejemplo 2

En una columna de aproximadamente 10 cm. de diámetro interior se colocó un lecho de 2500 g. de resina Amberlite IR-120. Esta fue convertida a la forma ácida, tal como se describe en el ejemplo 1, haciendo circular ácido clorhídrico al 10% a través de la columna y separando por lavado el exceso de ácido haciendo circular agua a través de la columna.

Se mezcló silicato de sodio Philadelphia Quartz "H" (1940 g.; 27% de  $SiO_2$ ) con 20 litros de agua. La mezcla fue hecha circular a través de un lecho de resina de intercambio de iones preparada tal como se describe anterior



mente. El efluente era un sol de silice esencialmente exento de sodio. El sol de silice residual, fué lavado del lecho haciendo circular a través de éste 2 litros de agua.

5 Se disolvió hexahidrato de cloruro de aluminio (946 g) en 4 litros de agua. Esta solución fué mezclada con el sol de silice preparado tal como se describe en el párrafo precedente. A la mezcla resultante se añadieron 2 litros de amoniac  
 10 niaco acuoso diluido (8% de  $NH_3$ ) en forma de una corriente lenta con agitación constante de la mezcla. Esto ~~ca~~ como resultado aumentar el pH a 8 y provocar que se forme un gel de silice-alumina como una suspensión. La suspensión fué filtrada y la torta de filtro lavado con agua a la que se habian añadido 5 ml. de amoniaco acuoso concentrado por litro. Se continuo el lavado hasta que la conductividad del  
 15 agua de lavado bajo a un valor constante.

La torta de filtro fué secada en horno a 121°C durante 16 horas y seguidamente fué calcinada a 482°C durante 16 horas. El material resultante tenia una composición correspondiente a 50% de silice y 50% de alumina y contenia menos  
 20 de 0,01% de sodio.

Ejemplo 3

25 Un lecho de 1000 g. de resina de intercambio de iones Amberlite IR-120 fué tratada con acido clorhidrico diluido para convertir la resina en la forma acida. El lecho fué lavado con agua para retirar el exceso de acido.

30 Se mezcló silicato de sodio marca Philadelphia Quartz "H" (557 g.; 28,7% de  $SiO_2$ ) con 5 litros de agua, y la mezcla fué hecha circular a través del lecho de resina de in-



tercambio de iones acidificada para producir un sol de sílice sustancialmente exento de cationes. El lecho fue lavado con un litro de agua, y el agua de lavado fue añadida al sol de sílice diluido.

5           En 2 litros de agua se disolvieron 195,9 g. de  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ . La solución resultante fue mezclada íntimamente con el sol de sílice producido tal como se describe anteriormente. A la mezcla se añadieron 290 ml. de amoníaco acuoso diluido (8% de  $NH_3$ ) con agitación constante.

10           El pH subió a 7,2. Esto dio como resultado la formación de un gel. El gel fue lavado con agua que contenía 5 ml. de amoníaco acuoso concentrado (28% de  $NH_3$ ) por litro hasta que la conductividad del agua de lavado se estabilizó. El gel lavado fue secado durante 16 horas a 121°C y calcinado

15           durante 16 horas a 482°C. El gel tenía una composición correspondiente a 85% de sílice y 15% de alumina y contenía menos de 0,01% de sodio.

#### Ejemplo 4

20           Un lecho de 3000 g. de resina Amberlite IR-120 fue tratado con 6 litros de ácido clorhídrico diluido para convertir la resina a la forma ácida. El lecho fue lavado con agua destilada para retirar el exceso de ácido.

25           Se mezcló silicato de sodio marca Philadelphia Quartz "R" (1220 g; 28,7% de  $SiO_2$ ) con aproximadamente 12 litros de agua, y la mezcla fue hecha pasar a través del lecho de resina de intercambio de iones para producir un sol de sílice sustancialmente exento de cationes.

30           En 5 litros de agua se disolvieron 710 g. de hexahidrato de cloruro de aluminio. La solución resultante fue

314080



mezclada con el sol de silice producido tal como se descri-  
be anteriormente. La mezcla fue gelificada añadiendo amon-  
niaco acuoso diluido (8% de  $\text{NH}_3$ ) en una corriente lenta con  
mezclado constante hasta que el pH subió a 8,0. Esto requi-  
5 rió 1700 ml. de amoniaco diluido. El gel resultante fue  
filtrado, y la torta de filtro fue lavada con agua que con-  
tenia 5 ml. de amoniaco acuoso concentrado (28% de  $\text{NH}_3$ ) por  
litro hasta que la conductividad del agua de lavado bajó a  
un valor constante. Entonces el gel fue secado a ~~121°C~~  
10 durante 16 horas y calcinado a 482°C durante 16 horas. El ma-  
terial resultante tenia una composición correspondiente a  
70% de silice y 30% de alumina, y contenia menos de 0,01%  
de sodio.

Para mostrar el efecto perjudicial de emplear sol de  
15 alumina en la preparación de las composiciones de silice-  
alumina, se preparó una silice-alumina como sigue:

Se preparó un sol de silice exento de cationes hacien-  
do circular una mezcla de 2439 g. de vidrio soluble (28,7%  
de  $\text{SiO}_2$ ) y 25 litros de agua a través de una columna de  
20 3000g. de resina de intercambio de iones Amberlite IR-120  
provista de protones tal como se describe en el ejemplo 4.  
La columna fue lavada con 3 litros de agua, y el agua de  
lavado fue añadida al sol de silice.

Se mezcló isopropilato de aluminio (1200g) con 2000  
25 g. de alcohol isopropilico, y la mezcla resultante fue aña-  
dida a una mezcla de 500 g. de acido acetico glacial y 2  
litros de agua. Los constituyentes fueron mezclados hasta  
que se obtuvo un hidrosol uniforme de alumina. Este fue aña-  
dida seguidamente al sol de silice preparado tal como se  
30 describe anteriormente, y se añadieron 2000 ml. de amoniaco



acuoso (8% de  $\text{NH}_3$ ) para llevar el pH a 8 y para llevar a cabo la gelificación. El gel fué filtrado, la torta de filtro fué secada por succión, secada en horno a  $121^\circ\text{C}$  y calcinada durante 16 horas a  $482^\circ\text{C}$ .

5

Las areas superficiales y las distribuciones del volumen de poro de los materiales calcinados de los ejemplos 1, 2, 3 y 4 de la composición de silice-alumina cuya preparación se describe anteriormente, y de un catalizador comercial de craquizacion se determinaron por mediciones de adsorción de nitrogeno. Estas propiedades físicas y los radios medios de poro y los volumenes especificos de poro estan enumerados en la tabla 1.

10

314080



TABLA I  
 MEDICIONES DE ADSORCION DE NITROGENO SOBRE SOPORTES DE SIIICE-ALUMINA

Ejemplo nº	Composición: % en peso	Radio de po ro A medio	Volumen de poro ml/g	B.E.T. m <sup>2</sup> /g	% del volumen de poro en poros con radios (en Å) entre									
					*200	100/200	50/100	40/50	30/40	20/30	10/20	-10		
1	90 SiO <sub>2</sub> - 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	0,35	487	0,2	0,8	2,7	1,8	6,0	18,7	59,1	10,8		
2	50 SiO <sub>2</sub> - 50 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	0,85	414	7,0	15,0	26,2	11,4	14,4	18,1	7,9	0,0		
3	85 SiO <sub>2</sub> - 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	0,40	491	1,4	2,8	1,1	2,3	5,8	23,6	60,8	2,3		
*	75 SiO <sub>2</sub> - 25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	0,83	474	1,2	2,3	17,7	18,9	25,5	25,5	8,8	0,0		
**	70 SiO <sub>2</sub> - 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	0,56	310	19,5	31,6	15,3	1,8	3,4	7,6	20,8	0,0		
4	70 SiO <sub>2</sub> - 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	0,39	456	2,1	2,6	2,3	2,0	5,5	4,8	61,0	0,0		

\* Catalizador comercial de creagujización  
 \*\* Producido a partir de sol de sílice y sol de alumina  
 \*\*\* Método de Brunauer, Emmett y Taylor para la determinación del área superficial.

314080

314080

TABLA I

EXPERIMENTOS DE ASORCIÓN DE NITRÓGENO SOBRE SOPORTES DE SÍLICE-ALUMINA

Ejemplo de	Composición: en peso	Radio de poro medio	Volúmen de poro	Exp. S. A.
		no de poro	de poro	$\frac{2}{r}$
		ml/g	ml/g	$\frac{2}{r}$

1	90 SiO <sub>2</sub> - 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	0,35	431
2	50 SiO <sub>2</sub> - 50 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	0,85	414
3	85 SiO <sub>2</sub> - 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	0,40	491
+	75 SiO <sub>2</sub> - 25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	0,83	474
++	70 SiO <sub>2</sub> - 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36	0,56	310
4	70 SiO <sub>2</sub> - 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	0,39	456

\* Catalizador comercial de craquización  
 ++ Producido a partir de sol de sílice y sol de alumina

ANIL

V del volúmen de poro en poros con radios (en Å) entre

4200	100/200	50/100	40/50	30/40	20/30	10/20	-10
0,2	0,8	2,7	1,8	6,0	13,7	59,1	10,8
7,0	13,0	26,2	11,4	14,4	18,1	7,9	6,6
1,4	2,8	1,1	2,3	5,8	23,6	60,8	2,3
1,2	2,3	17,7	18,9	25,5	25,5	8,8	0,0
19,5	31,6	15,3	1,8	3,4	7,6	10,0	0,0
2,1	2,6	2,3	2,0	5,5	4,8	11,0	0,0

ANILAD

16





5 Resulta evidente a partir de la distribución del volumen de poro enumerada en la tabla I que los geles de silice-alumina producidos de acuerdo con el método de este invento tienen una alta proporción del volumen de poro en pequeños poros. Además, tienen una mayor proporción del volumen de poro por gramo en pequeños poros, que la que tiene un catalizador comercial de craquización característico de composición química comparable, o una composición de silice-alumina preparada por gelificación de una mezcla de soles de silice y alumina. La distribución del volumen de poro es función no solamente del método de preparación de geles de silice-alumina, sino también de su composición química, es decir de la proporción de silice a alumina. Así, para aislar el efecto del método de la preparación sobre la distribución del volumen de poro, se deberán comparar geles de silice-alumina de la misma o de casi la misma composición química. Los geles de silice producidos por el método de este invento tienen también pequeños radios medios de poro, alta area superficial específica, y alto volumen de poro por gramo.

20 La acidez superficial de los geles de silice-alumina de los ejemplos 1 y 3, así como la del catalizador comercial de craquización de silice-alumina, y la de la composición de silice-alumina preparada gelificando una mezcla de soles de silice y alumina, fueron determinadas por adsorción y desorción de amoniaco, tal como se describe por R. T. Barth y E. V. Ballou en "Analytical Chemistry 33" págs. 1080-1084 (1961). Las acideces superficiales así determinadas, así como el contenido en sodio de los respec

TIPOS CATALIZADORES, SEGUN ENUMERADAS EN LA TABLA II.

Tabla II

ACTIVAS SUPERFICIALES Y COMBINADO DE SODIO DE LOS CATALIZADORES DE SILECIO-ALUMINA POR ADSORCION EN ANILINO

Ejemplo nº	Composicion % en peso	Ecuivalentes de amoníaco por g. de muestra; temp. 50						Contenido en sodio, %
		2042	2602	3162	3712	4272	4822	
1	90 SiO <sub>2</sub> - 10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	0,45	0,30	0,25	0,24	0,21	< 0,01
+	75 SiO <sub>2</sub> - 25 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51	0,45	0,41	0,35	0,31	0,26	0,09
3	85 SiO <sub>2</sub> - 15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,37	0,29	0,22	0,17	0,12	< 0,01
4	70 SiO <sub>2</sub> - 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,45	0,39	0,34	0,27	0,22	< 0,01
++	70 SiO <sub>2</sub> - 30 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,20	0,19	0,17	0,12	0,07	-----

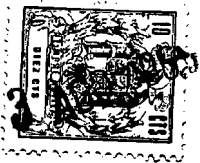
\* Catalizador comercial de oxidacion

++ Producido a partir de sol de silice y sol de alumina

314080

314080

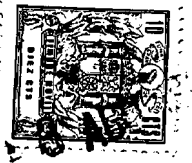




A partir de las acideces enumeradas, resulta evidente que los geles de silice-alumina preparados de acuerdo con el método del presente invento tienen alta acidez. Dicha acidez superficial ha sido correlacionada con la actividad de craquización y con la actividad catalítica para efectuar otras reacciones que se desarrollan por un mecanismo de ion carbonio, por ejemplo alcoholación e hidratación; así, cuanto mayor es la acidez, tanto mayor es la actividad catalítica. Resulta evidente a partir de los datos enumerados en la tabla II, a la luz de la correlación de la acidez superficial con la actividad de craquización, que las composiciones del presente invento tienen una actividad catalítica de craquización superior a la de una alumina-silice de la misma composición química pero preparada gelificando una mezcla de soles de silice y alumina. Mientras que la acidez superficial del catalizador comercial de craquización resultó ser comparable a la de una silice-alumina con sustancialmente el mismo contenido en silice y alumina, hay que hacer notar que las composiciones de silice-alumina de este invento tienen un contenido más bajo en sodio. El contenido en sodio relativamente más bajo de las silices-alumina del presente invento es importante desde el punto de vista de la actividad de craquización, tal como se ha establecido anteriormente y tal como se demuestra también por los datos experimentales presentados seguidamente. El bajo contenido en sodio es considerado también importante desde el punto de vista de la selectividad de productos.

#### Ejemplo 5

El gel de silice-alumina del ejemplo 2, que conte-



nia menos de 0,01% de sodio, fué ensayado en cuanto a la actividad de craquización en un pequeño reactor a escala de laboratorio en una modificación del Ensayo de caída de Indiana tal como se describe por A.C. Whitaker y A.D. Kinzer en "Industrial & Engineering Chemistry 47", pags. 2153-2157 (1955). El aceite cargado en el reactor de ensayo era un gas-oil Mid -Continent de 35°API. El ensayo discurrió durante 20 minutos durante cuyo tiempo la temperatura del lecho de catalizador era en promedio de 493°C. La velocidad especial empleada era de 2,0 g. de aceite cargado por gramo de catalizador por hora, y la proporción de catalizador-aceite sobre una base de peso, era de 1,5. Los rendimientos en material craquizado están enumerados en la tabla III.

#### Ejemplo 6

El catalizador del ejemplo 3, que contenía menos de 0,01% de sodio, fué sometido a un ensayo de evaluación de craquización a escala de laboratorio bajo las mismas condiciones citadas en el ejemplo 5 anterior.

Un catalizador comercial de craquización que contenía aproximadamente 75% de sílice y 25% de alumina y aproximadamente 0,05% de sodio fué sometido al mismo ensayo de evaluación de actividad de craquización a escala de laboratorio bajo las mismas condiciones descritas en el ejemplo 5 anterior.

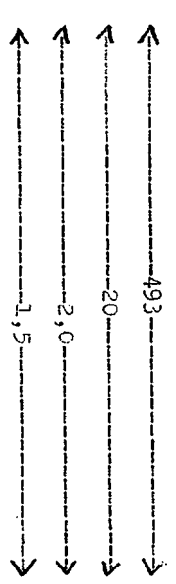
Los rendimientos en material craquizado producido en los ensayos de los ejemplos 5 y 6, y para el catalizador comercial, están enumerados en la tabla III.

314080

ANEXO III

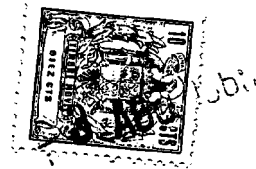
ANÁLISIS DE ACTIVIDAD DE FUGO DESARROLLADA EN LOS CATALIZADORES DE CARBONACION DE SILECIO-ALUMINA

Ejemplo nº	4	5	Catalizador comercial de oxidación
Composición del catalizador (ordenado)			
Silice: % en peso	85	50	75,0
Alumina: % en peso	15	50	25,0
Condiciones de trabajo			
Temperatura °C			
Periodo de tratamiento: min.			
Velocidad espacial: peso/hora/peso			
Proporción de catalizador a aceite: peso/peso			
Presión media: kg/cm <sup>2</sup> manométricos			
Rendimientos (corr. al resto hasta 100% en peso)			
Conversion (100 aceite de ciclo): % en peso	83,1	81,3	78,7
Gas: % en peso	39,07	40,40	34,1
Coque: % en peso	10,00	10,49	8,8
Gasolina (p. ab. inicial 21°C/D): % en peso	33,90	30,40°	35,9
Peso específico del gas (aire = 1)	1,468	1,412	1,364
Hidrogeno: m <sup>3</sup> /100 litros de carga	1,467	2,159	2,058
Gasolina (conversion: peso/peso)	0,408	0,374°	0,456
Rendimientos de conversión y de coque correspondientes a la presión atmosférica			
Conversion: % en peso	81,6	79,4	76,0
Coque: % en peso	9,5 <sup>b</sup>	9,1 <sup>b</sup>	7,95
Factor de carbono (C)	1,12 <sup>a</sup>	1,17 <sup>a</sup>	1,14



314080

314080



a La conversión es mayor que la más alta conversión obtenida con un catalizador normalizado; por ésto, el factor de carbono está basado por extrapolación de los datos para el catalizador normalizado.

5 b Fuera del alcance del método; el coque es calculado suponiendo la misma corrección de presión obtenida con valores más bajos de coque.

10 c Solamente informativo (P.eb.inicial-163°C) (la fracción de gasolina normal es de P.eb.inicial=210°C): el volumen de crudo sintético es demasiado bajo para una destilación completa.

15 Resulta evidente de la tabla III que la actividad de craquización, medida por la conversión de ambos catalizadores del ejemplo 5 y del ejemplo 6, era mayor que la del catalizador comercial de craquización. Tal como se indica anteriormente, la proporción de alumina tiene también un efecto sobre la actividad de craquización, teniendo el catalizador que contiene 15% de alumina una actividad algo mayor que el que contiene 50% de alumina.

20 Las composiciones de sílice-alumina del presente invento tienen también utilidad como bases o soportes para componentes catalíticos que activan otras reacciones, por ejemplo isomerización, polimerización, hidrogenación, hidrosulfuración e hidrocraquización.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 12 de junio de 1.964, bajo el número 374.810, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

314080



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

10

1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de sílice y alúmina, caracterizadas por (1) mezclar (a) un sol de sílice recientemente preparado sustancialmente exento de impurezas estiónicas y que contiene menos del equivalente de 5% en peso de sílice y (b) una solución acuosa de una sustancia, que produce cationes aluminio en solución acuosa, y (2) provocar la gelificación de la mezcla resultante.

15

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el sol de sílice está en estado inestable, tendiendo a transformarse espontáneamente en un gel.

20

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque el pH de la mezcla resultante es elevado para provocar la gelificación.

25

4.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizadas porque la sustancia que produce cationes aluminio en solución acuosa, es bexahidrato de cloruro de aluminio.

30

5.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizadas porque el sol de sílice tiene un pH por debajo de 5 y contiene el equivalente de entre 1 y 3% en peso de sílice.

314080



6.- Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque el sol de silice tiene un pH entre 1 y 3,5.

7.- Mejoras según la reivindicación 6, caracterizadas porque se añade amoniaco para provocar la gelificación.

5

8.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizadas por hacer circular un silicato sódico acuoso que contiene el equivalente de entre 1 y 3% en peso de silice, a través de un lecho de un material intercambiador de iones provisto de protones para preparar el sol de silice.

10

9.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas por separar el gel resultante de la mezcla de dicho sol de silice y la solución acuosa de una sustancia que produce cationes aluminio en solución acuosa, y lavarlo, secarlo y calcinarlo.

15

10.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque dichas composiciones de poros microscopicos, del volumen de poro en poros de radio inferior a 50 Angstroms, un contenido de metal alcalino menor del 0,01% y una acidez superficial a 316°C mayor que 0,25 miliequivalentes de amoniaco por gramo.

20

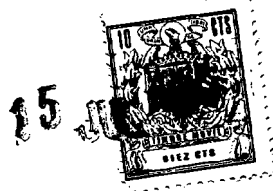
11.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque dichas composiciones tienen una preponderancia de su volumen de poro en poros de radio menor de 30 Angstroms, una acidez superficial a 316°C de menos de 0,25 miliequivalentes de amoniaco por gramo y un volumen de poro menor de 0,5 centímetros cúbicos por gramo.

25

12.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque dichas composiciones tienen una preponderancia de su volumen de poro en poros de radio menor de 30

30

314080



Angetrome y contienen el equivalente de 25-60% de alúmina.

13.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones de sílice y alúmina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines especificados.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

15 JUL 1950

P. A.

*Alfonso de Eizaguirre*  
Alfonso de Eizaguirre  
Profesor



314080