

12. 1967

P.- 34.705

Case 1157

77

330053

## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois  
Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PREPARAR UN COMPUESTO CATALITICO QUE  
COMPRENDE SILICE Y ALUMINA"



La presente invención se refiere a un método -  
perfeccionado para preparar compuestos catalíticos que com-  
prenden sílice y alúmina de mayor estabilidad térmica y re-  
sistencia al rozamiento. La invención estudia también la  
5 fabricación de catalizadores de sílice-alúmina que contie-  
nen alúminosilicatos.

En las operaciones modernas de craqueamiento ca-  
talítico flúido, en las que una circulación continua de  
partículas de catalizador es introducida alternativamente  
10 en una zona de conversión de hidrocarburos y en una zona  
de regeneración, las partículas de catalizador son sometee-  
das a intensas y constantes sacudidas o choques y a cambios  
de temperatura, que requieren un catalizador resistente,  
térmicamente estable y resistente al rozamiento o desgas -  
15 te. La preparación comercial convencional de catalizadores  
de craqueado sintéticos de sílice-alúmina se lleva a cabo  
generalmente a través de una serie de operaciones de tra -  
tamiento, que implican inicialmente la formación de un hi-  
drosol de sílice por acidificación de silicato de sodio  
20 (vidrio soluble) en disolución acuosa. El hidrosol se de-  
ja envejecer en las condiciones ácidas durante un periodo  
adecuado de tiempo, y polimerizar hasta formar un ácido po-  
lisilícico o hidrogel. Después, la suspensión resultante  
se ajusta a un pH alcalino y se envejece durante un tiem-  
25 po suficiente para que se establezca una estructura óptima  
de poros. Después de un período adecuado, el pH de la sus-  
pensión se ajusta a aproximadamente 3'5, y se impregna con  
una disolución de sulfato de aluminio, siendo después hi-  
30 drolizado el sulfato de aluminio por adición de un reaccio-  
nante básico, usualmente hidróxido de amonio, a la suspen-

338053



si3n 3cida. Aunque es sabido que la resistencia al frotamiento, y particularmente la estabilidad t3rmica, del catalizador de s3lice-al3mina acabado se mejoran cuando la operaci3n de impregnaci3n citada en 3ltimo lugar se lleva a cabo de modo que se proporcionen iones de aluminio a un pH de m3s de aproximadamente 3'5, la pr3ctica actual requiere el empleo de un pH inferior, para evitar la hidr3lisis prematura del sulfato de aluminio y su precipitaci3n en forma de un hidrogel de al3mina.

Por medio del procedimiento de la presente invenci3n puede evitarse la limitaci3n del pH antes citada, para dar un compuesto catal3tico de s3lice-al3mina de mejor resistencia al frotamiento y t3rmicamente estable. El m3todo de esta invenci3n da como resultado otros perfeccionamientos en la fabricaci3n del catalizador. Por ejemplo, en la operaci3n inicial subsiguiente de filtraci3n para recuperar el hidrogel de s3lice-al3mina a partir de su suspensi3n, la composici3n de hidrogel preparada seg3n el m3todo de esta invenci3n permite una velocidad de filtraci3n considerablemente m3s alta, con la consiguiente reducci3n en el tiempo de tratamiento.

Por lo tanto, es un objeto de esta invenci3n proporcionar un m3todo perfeccionado para preparar un compuesto de s3lice-al3mina. Es un objeto m3s espec3fico proporcionar un m3todo de preparaci3n con el que se suministran iones de aluminio al sol o gel de s3lice, seg3n el caso, a un pH superior a aproximadamente 3'5, para mejorar la estabilidad t3rmica y la resistencia al desgaste o frotamiento del catalizador acabado.

Seg3n esto, la presente invenci3n proporciona un

338055



método de preparar un compuesto catalítico que comprende sílice y alúmina, que comprende formar una mezcla acuosa que contiene sílice hidratada y que tiene un pH que no excede de aproximadamente 5, mezclar separadamente una disolución acuosa que contiene un reactivo básico con una disolución acuosa que contiene sulfato de aluminio, utilizar dicho reactivo básico y dicho sulfato de aluminio en una relación tal que se forme un producto de hidrólisis parcial soluble de dicho sulfato de aluminio, mezclar dicho producto de hidrólisis parcial con dicha mezcla acuosa que comprende sílice hidratada a dicho pH que no excede de 5, llevar a cabo después la hidrólisis completa de dicho sulfato de aluminio en presencia de la sílice hidratada, y recuperar el compuesto de sílice-alúmina resultante.

15 Siguiendo el método de esta invención, se lleva a cabo una hidrólisis parcial del sulfato de aluminio mezclando un reactivo básico en disolución con sulfato de aluminio, en una relación tal que se forma una disolución transparente de producto de la hidrólisis parcial. Este producto parece ser sustancialmente equivalente a la fórmula  $SO_4(OH)_4 Al_2$ . En una realización preferida, el reactivo básico es hidróxido de amonio. En este último caso, la hidrólisis parcial, tal como se estudia en la presente invención, se lleva a cabo adecuadamente mezclando hidróxi-  
20 do de amonio y sulfato de aluminio en una relación molar de aproximadamente 4:1. Pueden emplearse otros reactivos básicos utilizados comúnmente para realizar la hidrólisis del sulfato de aluminio, aunque no necesariamente con igual o equivalente facilidad. Otros de estos reactivos incluyen los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y similares productos.  
25  
30

338053



La hidrólisis parcial se lleva a cabo preferiblemente en disolución acuosa, usualmente por adición de una disolución acuosa diluída de hidróxido de amonio a una disolución acuosa diluída y bien agitada en toda su masa de alumbre. El producto de la hidrólisis parcial del sulfato de aluminio que se estudia preferiblemente en la presente invención, puede ser descrito como un sulfato de aluminio pre-neutralizado, en el que dos de los tres radicales de sulfato han sido sustituidos con radicales hidroxílicos. No obstante, es muy probable que el producto de la hidrólisis parcial exista en forma de un complejo químico, que sin duda comprende una relación de aproximadamente 2 grupos hidroxilo por ión de aluminio. En cualquier caso, el producto de la hidrólisis parcial de esta invención es único con relación a otros productos de la hidrólisis del sulfato de aluminio, porque existe en una disolución transparente como el agua, contrariamente a los precipitados o geles de color blanco lechoso. Además, el productos de la hidrólisis parcial de esta invención conserva sus características físicas, y no adquiere la forma de gel por reposo durante un tiempo apreciable a un pH de hasta aproximadamente 4. Este producto de la hidrólisis parcial es una característica esencial de la presente invención. Un sulfato de aluminio completamente hidrolizado no vale para conseguir los fines de esta invención, como tampoco un sulfato de aluminio parcialmente hidrolizado en el que solamente uno de los radicales de sulfato ha sido sustituido con radicales hidroxílicos. Se observará que una reacción de hidrólisis selectiva como la que se estudia en esta invención requiere que los reaccionantes sean perfectamente mezclados

338053



en toda su masa, y sometidos a una vigorosa agitación, para asegurar una mezcla de reacción sustancialmente uniforme y un íntimo contacto de los reaccionantes.

5 En la preparación posterior del catalizador de sílice-alúmina según el método de esta invención, el producto de hidrólisis parcial anteriormente descrito es mezclado con una mezcla acuosa que comprende sílice hidratada a un pH de hasta aproximadamente 5. La expresión sílice hidratada incluye tanto los hidrosoles como los hidrogeles de sílice. Así, el sulfato de aluminio parcialmente hidrolizado puede ser mezclado con el silicato de sodio o hidrosol de sílice acidulado a un pH de hasta aproximadamente 5, y después ser hidrolizado por completo o co-gelificado con el hidrosol de sílice a un pH alcalino, para formar un hidrogel de sílice-alúmina. Alternativamente, puede ser gelificado en primer lugar el hidrosol de sílice, y ser mezclado después con el sulfato de aluminio parcialmente hidrolizado, a un pH de hasta aproximadamente 5, y después se lleva a cabo la hidrólisis completa del sulfato de aluminio.

10

15

20

El hidrogel de sílice-alúmina así preparado se trata después de la forma convencional, para conseguir el compuesto final de sílice-alúmina en una forma utilizable. Por ejemplo, la suspensión de sílice-alúmina es filtrada y lavada para concentrar y separar parcialmente las sales solubles. La torta del filtro puede ser mezclada después con agua hasta conseguir una consistencia uniforme, y ser sometida a una operación de secado por pulverización, en la que la suspensión acuosa es pulverizada en un estado atomizado a una atmósfera de gases inertes calientes, para

25

30

338053



llevar a cabo una evaporación rápida de la humedad, de modo que se producen partículas de sílice-alúmina secas en un intervalo de tamaños previamente determinado. El material secado por pulverización puede ponerse después de nuevo en suspensión y ser sometido a un lavado de varias etapas, para reducir a un nivel aceptable el contenido de materiales solubles de la sílice-alúmina. Usualmente, es deseable emplear una técnica de cambio de iones durante el lavado en varias etapas, con la que el compuesto de sílice alúmina es sometido a un lavado con un ácido diluído y/o disolución de sal de amonio para separar los iones de sodio y después es filtrado y puesto de nuevo en suspensión con disolución diluída de amoníaco, para separar los iones de sulfato. De este modo se minimiza el número de lavados con agua que se requieren. El compuesto de sílice-alúmina puede secarse después, por ejemplo, a una temperatura de desde aproximadamente 150° a 370°C.

El método de preparación aquí descrito implica una mejora adicional importante con respecto a los métodos convencionales. En el método de esta invención, antes de que tenga lugar la gelificación del sulfato de aluminio a causa de la hidrólisis, el sulfato de aluminio parcialmente hidrolizado es distribuído uniforme e íntimamente en toda la masa del sol o gel de sílice, y, en virtud de los sustituyentes de hidroxilo adquiridos, queda químicamente unido a la misma. El resultado final es una formación óptima del compuesto de sílice-alúmina deseado y una formación mínima de partículas de alúmina o partículas de sílice-alúmina más desmenuzables, diferentes al completo de sílice-alúmina deseado.

338053



Es un objeto adicional de esta invención adaptar el método de preparación anteriormente explicado a la fabricación de compuestos catalíticos que comprenden sílice y alúmina que contiene un alúminosilicato cristalino, y así da como resultado un catalizador perfeccionado.

Recientemente han sido preparados catalizadores perfeccionados por medio de la inclusión de una zeolita, o alúminosilicatos cristalino, finamente divididos, bien natural o preparada sintéticamente, en la matriz de sílice-alúmina. No obstante, los alúminosilicatos tienden a ser inestables al ser expuestos a condiciones ácidas de un pH de menos de aproximadamente 3'5-4'0 durante un período de tiempo sustancial cualquiera. Por lo tanto, cualquier método de fabricar estos catalizadores que contienen alúminosilicatos cristalino que implicaba la dispersión del alúminosilicato en un hidrosol o hidrogel de sílice, seguida de la adición de una sal de aluminio (por ej. el sulfato) y de la hidrólisis de este último, ha sido insatisfactorio a causa del bajo pH requerido para la precipitación adecuada del hidrato de alúmina.

El método único de la presente invención obvia esta dificultad en la preparación de estos compuestos de sílice-alúmina-alúminosilicato. Así, la invención proporciona, según una especial aplicación de la misma, un método de fabricación de catalizador, que comprende dispersar un alúminosilicato cristalino finamente dividido en un sol de sílice, llevar a cabo la gelificación del sol y envejecer el gel a un pH alcalino, ajustar después el pH del gel a un pH de desde aproximadamente 3'5 hasta aproximadamente 5'0, mezclar separadamente hidróxido de amonio y sulfato de

338053



5 aluminio, en una relación molar tal que se obtiene un producto soluble de la hidrólisis parcial de dicho sulfato de aluminio, mezclas el producto de la hidrólisis parcial con el gel de sílice antes citado que contiene un alúminosilicato cristalino dispersado en él a dicho pH de desde aproximadamente 3'5 hasta aproximadamente 5'0, efectuar después la hidrólisis completa del sulfato de aluminio, y recuperar el compuesto de alúminosilicato cristalino-sílice-alúmina resultante.

10 Según esta característica de la invención, un alúminosilicato cristalino finamente dividido es dispersado inicialmente en un sol de sílice. El sol de sílice puede ser uno preparado por el método general explicado anteriormente en la Memoria, es decir, por acidificación de silicato de sodio con un ácido mineral, tal como el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y similares, en disolución acuosa, siendo su pH final, por ejemplo, de aproximadamente 4'0-4'5.

20 Los alúminosilicatos cristalinos utilizados son denominados frecuentemente zeolitas o tamices moleculares y pueden ser naturales o preparados sintéticamente. Estos materiales son esencialmente las formas deshidratadas de zeolitas síliceas hidratadas cristalinas, que contienen cantidades variables de aluminio y metales alcalinos, con o sin otros metales. Los átomos de metal alcalino están dispuestos con los átomos de silicio, aluminio y oxígeno en forma de una sal de alúminosilicato, en una estructura cristalina definida y coherente.

25  
30 Los alúminosilicatos cristalinos sintéticos pueden ser preparados de cualquier forma convencional, o de

338053



otra manera conveniente. Un método preferido comprende formar una disolución acuosa de aluminato de sodio e hidróxido de sodio, y añadirle una disolución acuosa de silicato de sodio. Preferiblemente, la mezcla de reacción resultante contiene una relación molar de  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{SiO}_2$  de al menos aproximadamente 0'4 a 1, y generalmente de no más de aproximadamente 2 a 1. Se emplea, adecuadamente, aluminato de sodio con una relación molar de  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de aproximadamente 1'5 a 1. Las cantidades de disolución de silicato de sodio y de disolución de aluminato de sodio son tales que la relación molar de sílice a alúmina en la mezcla final es de al menos 3'0 a 1'0. Preferiblemente, la mezcla de reacción tiene una composición, expresada en forma de mezcla de óxidos, como sigue:  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en una relación de aproximadamente 6 a 20;  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{SiO}_2$ , en una relación de aproximadamente 0'6 a 1'5; y  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$ , en una relación de aproximadamente 35 a 60. En cualquier caso, la mezcla de reacción se calienta, usualmente a una temperatura de aproximadamente 100°C, en un recipiente cerrado para evitar las pérdidas de agua. El producto de reacción de alúminosilicato cristalino que precipita a partir de la mezcla de reacción caliente, es separado y lavado con agua hasta que el agua en equilibrio con los cristales alcanza un pH de desde aproximadamente 9 hasta aproximadamente 12. Los alúminosilicatos cristalinos, o zeolitas, adecuados incluyen la faujasita, chabacita, mordenita, y similares. Los alúminosilicatos cristalinos caracterizados por aberturas de poros de desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 15 ngstroms son los preferidos generalmente cuando el catalizador final va a ser utilizado en procedimientos

338053



de conversión de hidrocarburos. El alúminosilicato cristalino puede ser secado antes de ser dispersado en el sol de sílice, como se ha dicho anteriormente, o dicho alúminosilicato puede ser añadido sin secado previo.

5 El pH del sol de sílice, una vez disperso en él el alúminosilicato cristalino finamente dividido, y después de la gelificación, se ajusta a un pH alcalino, preferiblemente de aproximadamente 7'0-7'5, con lo que se forma un complejo que comprende el hidrogel de sílice y el alúminosilicato cristalino disperso. Una vez que el complejo de hidrogel ha sido envejecido al pH alcalino durante un tiempo suficiente para desarrollar una estructura porosa adecuada, el pH de la suspensión se ajusta a un pH ácido de des - de aproximadamente 3'5 hasta aproximadamente 5'0, y preferiblemente de aproximadamente 3'9-4'3, y la suspensión se impregna con una disolución acuosa de un sulfato de aluminio preneutralizado.

10

15

El sulfato de aluminio pre-neutralizado antes citado es un sulfato de aluminio parcialmente hidrolizado. La hidrólisis parcial del sulfato de aluminio se lleva a ca - bo de un modo adecuado, como se ha mencionado anteriormente, preferiblemente mezclando hidróxido de amonio y sulfato de aluminio en una relación molar de aproximadamente 4 a 1 y agitando ambos conjuntamente hasta que se obtiene una di - solución. La hidrólisis parcial se efectúa convenientemente en una disolución acuosa, usualmente por adición de una disolución acuosa diluída de hidróxido de amonio a una disolución acuosa diluída de sulfato de aluminio.

20

25

El sulfato de aluminio pre-neutralizado descrito en la presente Memoria es una característica esencial de

30

338053



esta invención. Ciertamente, el sulfato de aluminio, un sulfato de aluminio completamente hidrolizado, o un sulfato de aluminio parcialmente hidrolizado que comprende menos de aproximadamente 2 radicales hidroxílicos porción de aluminio presente son al parecer sustancialmente inútiles para conseguir el objeto de esta invención. Se observará que una hidrólisis selectiva tal como aquí se estudia, se efectúa de la mejor manera bajo condiciones de rápida agitación e íntimo contacto de los reaccionantes. Es de particular importancia para la presente invención el hecho de que el sulfato de aluminio pre-neutralizado puede ser mezclado uniformemente con el gel de alúminosilicato-sílice, como fuente de alúmina, a un pH superior al de los casos usuales. En virtud de los sustituyentes de hidroxilo que ha adquirido, se une químicamente el hidrogel en una relación fija antes de su propia gelificación, para dar una composición más uniforme de catalizador, y, además, el pH de la suspensión no es disminuído sustancialmente por la adición del sulfato de aluminio pre-neutralizado hasta un punto en que sea perjudicial para el componente de alúminosilicato cristalino durante el subsiguiente periodo de envejecimiento ácido.

En la preparación ulterior del catalizador de alúminosilicato-sílice-alúmina según el método de esta invención, el sulfato de aluminio pre-neutralizado es mezclado con el hidrogel de alúminosilicato-sílice a un pH que no excede de 5, y preferiblemente al menos 3.5, y, después de un periodo adecuado de envejecimiento ácido, el sulfato de aluminio pre-neutralizado es hidrolizado por completo a un pH alcalino, para formar un hidrogel de alúminosilicato-sílice-alúmina. El hidrogel así preparado es tratado pos-

338053



5           teriormente, por ejemplo como se ha explicado anteriormen-  
te en relación con los compuestos de hidrogel de sílice-  
alúmina que no contienen un alúminosilicato cristalino, pa-  
ra producir el compuesto final de alúminosilicato-sílice -  
alúmina en una forma utilizable.

10           El componente de alúminosilicato cristalino de  
metal alcalino del compuesto catalítico preparado según el  
método de esta invención, puede ser desprovisto sustancial-  
mente del metal alcalino por cambio de cationes, siendo es-  
ta práctica muy conocida en la técnica. Aun cuando el cam-  
bio de cationes puede llevarse a cabo antes de mezclas el  
alúminosilicato con el sol de sílice, o antes de mezclar  
el hidrogel de alúminosilicato-sílice con el sulfato de  
15           aluminio pre-neutralizado, se prefiere someter el alúmino-  
silicato a un cambio de cationes cuando está en suspensión  
en la matriz o estructura de sílice-alúmina del catalizador  
acabado. El compuesto de alúminosilicato-sílice-alúmina  
es tratado, por ejemplo, con amoníaco acuoso y/o una diso-  
lución acuosa de un compuesto soluble de calcio, magnesio,  
20           manganeso, vanadio, cromo, cerio, aluminio, lantano, pra-  
seodimio, neodimio, samario, y otros metales de las tierras  
raras, así como con disoluciones de mezclas de estos com-  
puestos, estando caracterizada dicha disolución acuosa por  
un pH de aproximadamente 4'5 o más. El material sometido  
25           al cambio de cationes resultante se libera por lavado del  
material soluble en agua, se seca y se activa térmicamen-  
te en una atmósfera inerte, usualmente aire, a una tempera-  
tura de desde aproximadamente 260°C hasta aproximadamente  
815°C.

30           Los siguientes ejemplos se presentan como ilus-

338053



tración adicional de las realizaciones de esta invención, pero no se pretende limitar con ellos el amplio alcance general de la misma.

EJEMPLO I

5

Se preparó un hidrosol de sílice por adición de 9850 cc. de vidrio soluble al 6'9% en disolución acuosa a 1179 cc. de disolución de ácido sulfúrico al 25% en un recipiente de reacción agitado continuamente, siendo el pH de la mezcla resultante de aproximadamente 4'5. La gelificación tuvo lugar en un período de aproximadamente 3 minutos. El pH de la suspensión resultante fué después ajustado a 7'1 por adición de 400 cc de amoníaco al 15% a aproximadamente 38°C. La suspensión fué envejecida durante una hora a esta temperatura, aumentando el pH hasta 7'5 durante este período de tiempo. Después se ajustó el pH de la suspensión a 5'0 por adición de 51 cc. de ácido sulfúrico al 25%. Después se añadió a la suspensión agitada de sílice un sulfato de aluminio pre-neutralizado, o parcialmente hidrolizado, siendo disminuído así el pH aún más hasta aproximadamente 4'3, y la suspensión resultante fué envejecida durante aproximadamente una hora.. El sulfato de aluminio pre-neutralizado antedicho fué preparado por adición rápida de 1348 cc. de disolución de amoníaco al 15% a un mezclador Waring que contenía 3070 cc. de una disolución acuosa de alumbre agitada vigorosamente, equivalente a aproximadamente 8'8 gramos de alúmina por 100 cc., y agitando ambos conjuntamente durante una hora aproximadamente. Después, el pH de la suspensión antes citada fué ajustado a 6'9 por adición a la misma de 500 cc. de amoníaco al 15%,

10

15

20

25

30

338053



para completar la hidrólisis del sulfato de aluminio. Después de envejecerla durante una hora a este pH, unos 16 litros de suspensión que contenían aproximadamente 1000 gramos de sólidos, en forma de sílice-alúmina, fueron filtrados a través de una superficie filtrante de 2250 cm<sup>2</sup>. La velocidad de filtración de este gel de sílice-alúmina preparado según el método de esta invención fué comparada con la velocidad de filtración de un gel de sílice-alúmina preparado según el método convencional, como se explica en el Ejemplo II.

EJEMPLO II

En este ejemplo se describe la preparación de un catalizador de sílice-alúmina según el método convencional es decir con sulfato de aluminio, contrariamente al sulfato de aluminio pre-neutralizado de esta invención. Se preparó un hidrosol de sílice por adición de 9850 cc. de vidrio soluble al 6'9% en disolución acuosa a 1179 cc. de disolución de ácido sulfúrico al 25% en un recipiente de reacción agitado, siendo el pH de la mezcla resultante de aproximadamente 4'5. La gelificación tuvo lugar en un período de aproximadamente 3 minutos. El pH de la suspensión resultante fué ajustado después a 7'1 por adición a la misma de 40 cc. de amoníaco al 15% a aproximadamente 38°C. La suspensión fué envejecida durante una hora a esta temperatura, aumentado el pH de la suspensión a 7'5 durante este período. Después fué ajustado el pH de la suspensión a 5'0 por adición de 51 cc. de ácido sulfúrico al 25%. Después, se añadieron a la suspensión de sílice agitada 3070 cc. de una disolución acuosa de alumbre equiva-

338053



218 AGR.

lente a aproximadamente 8'8 g. de alúmina por 100 cc., reduciéndose así el pH posteriormente a aproximadamente 2'5 y la suspensión resultante fue envejecida durante aproximadamente una hora. El pH de la suspensión fué después  
5 ajustado a 6'9 añadiéndole 1798 cc. de amoníaco al 15%. Después de una hora de envejecimiento a este pH, unos 16 litros de suspensión que contenían aproximadamente 1000 gramos de sólidos en forma de sílice-alúmina fueron filtrados a través de una superficie filtrante de 2250 cm<sup>2</sup>, como en  
10 el Ejemplo precedente. En el caso presente se necesitaron 10'6 minutos para la filtración inicial, mientras que se necesitaron 7'4 minutos para el material del Ejemplo I, recogándose en cada caso la misma cantidad de filtrado. En ambos casos, el residuo fué puesto de nuevo en suspensión  
15 en 8 litros de agua, y filtrado de nuevo bajo condiciones idénticas. En el caso presente se necesitaron 16 minutos mientras que fueron necesarios 9 minutos para el material del Ejemplo I, preparado según el método de esta invención.

En los Ejemplos III y IV siguientes se describe  
20 la preparación de dos catalizadores más, uno según el procedimiento de la invención, y otro según procedimientos convencionales. Los catalizadores así preparados fueron desactivados con vapor de agua, haciendo pasar una mezcla al 55% de vapor de agua en aire en contacto con el catali-  
25 zador, a una temperatura de 760°C y durante un periodo de 12 horas. Después los catalizadores fueron evaluados en comparación con un catalizador normalizado preparado recientemente: un catalizador sintético de sílice-alúmina que con-  
30 tiene 13'9% en peso de alúmina, al que arbitrariamente se asignó una actividad en volumen de 100%, no habiendo sido

338053



desactivado con vapor de agua. El procedimiento de evaluación consistió en introducir un gasoil con un punto inicial de ebullición de aproximadamente 260°C en un dispositivo tubular de reacción vertical de acero inoxidable, que contenía 25 cc. del catalizador que ha de evaluarse, en un lecho fijo en el interior del dispositivo. El gasoil fué introducido a una velocidad de aproximadamente 100 cc/h, y el dispositivo de reacción se mantuvo a 500°C. Se midió la conversión en gasolina y gas. La actividad volumétrica del catalizador, expresada como tanto por ciento, se midió como la relación entre la velocidad especial horaria líquida (LHSV-volumen líquido de aceite introducido por hora por unidad de volumen de catalizador) utilizada con el catalizador en ensayo desactivado con vapor de agua, y la LHSV requerida con el catalizador normalizado reciente para dar la misma conversión, multiplicándose por 100 dicha relación. Este último valor de LHSV fué tomado de una curva de calibración en la que se mostraba la conversión en función de la velocidad espacial, y que fué preparada a partir de datos experimentales deducidos del tratamiento del gasoil antes citado con dicho catalizador normalizado, en la forma antes descrita, a un número de velocidades espaciales horarias líquidas, suficiente para establecer una curva. La actividad en peso a la que se alude en la Memoria posteriormente es un valor en tanto por ciento, obtenido multiplicando dicha actividad volumétrica por una relación entre la densidad del catalizador normalizado y la densidad del catalizador en ensayo.

30

338053



### EJEMPLO III

Se preparó un hidrosol de sílice añadiendo 11.200 cc. de vidrio soluble al 6'9%, en disolución acuosa a 1.360 cc. de una disolución de ácido sulfúrico al 25% en un recipiente de reacción agitado continuamente, siendo el pH de la mezcla resultante de aproximadamente 4'3. La gelificación tuvo lugar en un período de aproximadamente 15 minutos. Después se ajustó el pH de la suspensión resultante a 7'65 por adición de 90 cc de amoníaco al 15%, a aproximadamente 38°C. La suspensión fué envejecida durante una hora a esta temperatura, aumentando el pH hasta 8'1 durante este período de tiempo. El pH de la suspensión fué ajustado después a 5'0 por adición de 100 cc. de ácido sulfúrico al 25%. Después se añadió a la suspensión de sílice agitada un sulfato de aluminio pre-neutralizado o parcialmente hidrolizado, disminuyéndose así el pH aún más hasta 3'9, y la suspensión resultante fué envejecida durante aproximadamente una hora. El sulfato de aluminio pre-neutralizado antedicho fué preparado por adición de 475 cc de disolución de amoníaco al 28% a un mezclador Waring que contenía 1935 cc de una disolución acuosa de alumbre agitada vigorosamente, equivalente a aproximadamente 8'8 gramos de alúmina por 100 cc. El pH de la suspensión antes citada fué ajustado después a 6'9, por adición a la misma de 400 cc de amoníaco al 15%, para completar la hidrólisis del sulfato de aluminio. Después de envejecerla durante una hora a este pH unos 16 litros de suspensión que contenían aproximadamente 1000 gramos de sólidos en forma de sílice-alúmina, fueron filtrados a través de una superficie filtrante de 2250 cm<sup>2</sup>. La evaluación de este catalizador desactivado por vapor de

338053



de agua por medio del método explicado anteriormente, dió como resultado una actividad ponderal o en peso de 42%.

#### EJEMPLO IV

5                    Este catalizador sílice-alúmina fue preparado según el método convencional, es decir con sulfato de aluminio en lugar de sulfato de aluminio pre-neutralizado de esta invención. Se preparó un hidrosol de sílice por adición de 11.200 cc de vidrio soluble al 6'9%, en disolución acuosa  
10 a 1360 cc. de disolución de ácido sulfúrico al 25% en un recipiente de reacción agitado, siendo el pH de la mezcla resultante de aproximadamente 4'3. La gelificación tuvo lugar en un período de aproximadamente 15 minutos. Después, el pH de la suspensión resultante fué ajustado a 7'7 por adición a la misma de 90 cc. de amoníaco al 15%, a aproximadamente 38°C. La suspensión fué envejecida a esta temperatura durante una hora, aumentando el pH de la suspensión a  
15 8'1 en este período de tiempo. Después, el pH de la suspensión fué ajustado a 5'0 por adición de 51 cc de ácido sulfúrico al 25%. A la suspensión de sílice agitada se añadieron  
20 después 1935 cc de una disolución acuosa de alumbre equivalente a aproximadamente 8'8 gramos de alúmina por 100 cc, reduciéndose así posteriormente el pH hasta aproximadamente 3'1, y la suspensión resultante fué envejecida durante aproximadamente una hora. El pH de la suspensión fué después  
25 ajustado a 6'9, añadiendo a la misma 1275 cc. de amoníaco al 15%. Después de envejecerla durante una hora a este pH, unos 16 litros de suspensión que contenían aproximadamente 1000 gramos de sólidos en forma de sílice-alúmina, fueron  
30 filtrados a través de una superficie filtrante de 2250 cm<sup>2</sup>,

338053



como en el ejemplo precedente. La evaluación de este catalizador desactivado por vapor de agua, según el método anteriormente explicado, dió como resultado una actividad en peso de 35%, en comparación con 42% del ejemplo anterior.

5

#### EJEMPLO V

Se preparó un hidrosol de sílice por adición de 19'67 litros de vidrio soluble al 6'9%, en disolución acuosa, a 2,34 litros de disolución de ácido sulfúrico al 25% a aproximadamente 38°C, en un recipiente de reacción de polietileno, de 40 litros de capacidad, agitado continuamente, siendo el pH de la mezcla resultante de aproximadamente 4'2. Al hidrosol así preparado se añadieron aproximadamente 268 gramos de faujasita ( 25% de volátiles aproximadamente), teniendo lugar la gelificación en aproximadamente 10 minutos. La agitación fue continuada durante un periodo adicional de 20 minutos. El pH de la suspensión resultante fué ajustado después a 7'5 por adición de 150 mililitros de disolución acuosa de amoníaco al 15%. La suspensión fué después envejecida a los 38°C, y con agitación, durante una hora aproximadamente, aumentando el pH a 7'9. El pH de la suspensión fué ajustado después a 5'0 por adición de 150 mililitros de ácido sulfúrico al 25%. Después se añadió a la suspensión agitada un sulfato de aluminio pre-neutralizado o parcialmente hidrolizado, disminuyéndose así el pH aún más hasta 4'0, y la suspensión resultante fué envejecida durante una hora. El sulfato de aluminio pre-neutralizado había sido preparado por adición de 1'54 litros de disolución de amoníaco al 28% a un mezclador

10

15

20

25

30

338053



Waring que contenía en su interior 6'27 litros de una diso-  
lución acuosa vigorosamente agitada de sulfato de aluminio,  
que contenía el equivalente de 6'9 en peso de alúmina, y  
agitando ambos continuamente durante aproximadamente una  
5 hora a un pH de 4'0. El pH de la suspensión antedicha fué  
ajustado después a 7'0 añadiendo a la misma 1'02 litros de  
disolución de amoníaco al 15%, para completar la hidrólisi-  
sis del sulfato de aluminio. La suspensión fué filtrada,  
formada de nuevo con un contenido de sólidos de 10% en peso  
10 y secada después por pulverización. Un litro aproximada-  
mente del material secado por pulverización fué lavado des-  
pués con una disolución de cloruro de amonio amoniacal has-  
ta quedar libre de sulfato, y secado después a 204°C duran-  
te 5 horas. El material secado resultante (510 gramos) fué  
15 impregnado en 1'5 litros de una disolución que contenía  
aproximadamente 55 mililitros de una disolución de cloruro  
de una tierra rara (igual a aproximadamente 17'7 gramos de  
tierras raras mixtas) durante 2 horas. El material impreg-  
nado, o embebido, fué después filtrado, liberado de cloru-  
ros por lavado, secado a 204°C y calcinado durante dos ho-  
ras a 316°C.  
20

El catalizador así preparado fué desactivado por  
medio de vapor de agua haciendo pasar una mezcla al 60% de  
vapor de agua en aire en contacto con el catalizador, a una  
25 temperatura de 760°C, y durante un período de 12 horas.  
Después de estos, el catalizador, al que aquí se denomina-  
rá catalizador "B", fué evaluado en comparación con un ca-  
talizador de sílice-alúmina recientemente preparado que con-  
tenía 26% de alúmina, al que aquí se denominará catalizador  
30 "A". El procedimiento de evaluación consistió en introdu-

338053



5 cir un gasoil con un punto inicial de ebullición de 260°C  
aproximadamente en un dispositivo de reacción vertical  
y tubular, de acero inoxidable, que contenía 25 centímetros  
cúbicos del catalizador a evaluar, en un lecho fijo en el  
interior del dispositivo. El gasoil fué introducido a una  
10 velocidad de 100 centímetros cúbicos por hora, y el dis-  
positivo de reacción se mantuvo a 500°C. La conversión  
en gasolina y gas fué fijada a 55%, se registró la tempe-  
ratura requerida para alcanzar ese grado de conversión, y  
se determinaron los tantos por ciento en peso de gasolina  
15 obtenida y de depósito de carbón sobre el catalizador. La  
tabla siguiente es significativa, pero lo es más porque  
proporciona una clara indicación de que el componente de  
faujasita del catalizador "A" no ha sido perjudicado por el  
método de preparación descrito, que por el superior rendi-  
20 miento de dicho catalizador con respecto al catalizador de  
referencia "B"

	Cat. A	Cat. B
20 °C requeridos para una conversión de 55%	490	467
% en peso de gasolina	29'2	36'4
% en peso de carbón	8'3	6'9

25 La presente solicitud, que corresponde a la pre-  
sentada en Estados Unidos de América con fecha 16 de Marzo  
de 1966 bajo los números 534.624 y 534.627, se acoge a los  
beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-  
piedad Industrial.

30

338053

28 ABR



N O T A

5

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

10

1.- Un método para preparar un compuesto cafa-  
lítico que comprende sílice y alúmina, que comprende formar una mezcla acuosa que comprende sílice hidratada y que tiene un pH que no excede de aproximadamente 5, mezclar separadamente una disolución acuosa que contiene un reactivo básico con una disolución acuosa que contiene sulfato de aluminio, utilizar dicho reactivo básico y dicho sulfato de aluminio en una relación tal que se forma un producto soluble de la hidrólisis parcial de dicho sulfato de aluminio mezclar dicho producto de la hidrólisis parcial con dicha mezcla acuosa que comprende sílice hidratada a dicho pH que no excede de 5, llevar a cabo después la hidrólisis completa de dicho sulfato de aluminio en presencia de la sílice hidratada, y recuperar el compuesto resultante de sílice - alúmina.

15

20

25

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho reactivo básico es hidróxido de amonio.

3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado además porque dicha sílice hidratada es un hidrogel de sílice.

30

4.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado además porque dicha sílice hidratada es un hidrosol de sílice.

338053

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el reactivo básico y el sulfato



de aluminio se emplean en una relación tal que se forma un producto de hidrólisis parcial sustancialmente equivalente a la fórmula  $SO_4(OH)_4Al_2$ .

5 6.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicha mezcla acuosa que comprende sílice hidratada es formada dispersando un alúminosilicato cristalino en un hidrosol de sílice, llevando a cabo la gelificación de dicho hidrosol, envejeciendo el hidrogel resultante, que contiene alúminosilicato, a un pH alcalino, y después ajustando el pH del hidrogel a un valor dentro del intervalo de desde aproximadamente 3'5 hasta aproximadamente 5, y en el que el producto de la hidrólisis parcial es mezclado con dicha mezcla acuosa a dicho pH últimamente citado, se lleva a cabo la hidrólisis completa del sulfato de aluminio, y se recupera el compuesto resultante de sílice-alúmina-alúminosilicato.

10

15

7.- Un método según la reivindicación 6, caracterizado además porque dicho producto de la hidrólisis parcial es preparado mezclando hidróxido de amonio y sulfato de aluminio en una relación molar de aproximadamente 4 a 1.

20

8.- Un método según las reivindicaciones 6 ó 7 caracterizado además porque el pH del hidrogel es ajustado a un valor dentro del intervalo de desde aproximadamente 3'9 hasta aproximadamente 4'3 y el producto de la hidrólisis parcial es mezclado con la mezcla acuosa a dicho pH últimamente mencionado.

25

9.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado además porque dicho alúminosilicato es una faujasita finamente dividida.

30

10.- Un método según cualquiera de las reivin-

338053



dicaciones 6 a 8, caracterizado además porque dicho alú-  
minosilicato es una chabacita finamente dividida.

5 11.- Un método según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 6 a 8, caracterizado además porque dicho alúmi-  
nosilicato es mordenita.

12.- Un método según cualquiera de las reivindi-  
caciones 6 a 11, caracterizado además porque dicho compues-  
do de alúminosilicato-sílice-alúmina es sometido a un cam-  
bio de cationes con un metal de las tierras raras.

10 13.- Un método para fabricar un catalizado, que  
comprende dispersar un alúminosilicato cristalino en un  
sol de sílice, llevar a cabo la gelificación del sol y en-  
vejecer el gel a un pH alcalino, ajustar después el pH del  
gel a desde aproximadamente 3'5 hasta aproximadamente 5'0  
15 mezclar separadamente hidróxido de amonio y sulfato de alu-  
minio en una relación tal que se obtiene un producto solu-  
ble de la hidrólisis parcial de dicho sulfato de aluminio,  
mezclar el producto de la hidrólisis parcial con el gel de  
sílice antes citado, que contiene el alúminosilicato dis-  
20 perso en él, a dicho pH de desde aproximadamente 3'5 hasta  
aproximadamente 5'0, llevar a cabo después la hidrólisis  
completa de dicho sulfato de aluminio, y recuperar el com-  
puesto de alúminosilicato sílice-alúmina resultante.

25 14.- Un método de preparar un compuesto catali-  
tico que comprende sílice y alúmina.



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

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

Madrid, 28 ABR. 1967

P.A.

Alberto G. Elizaga  
Por Aceder

338053

20.4.67

- 26 -

VHM.