

P - 34.717



Case 1158

Memoria descriptiva

338055

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 PARA LA FABRICACION DE UN ALUMINOSILICATO
CRISTALINO DE TAMAÑO Y FORMA DESEADOS"

21-4-67

- 1 -

**POOR
QUALITY**



Esta invención se refiere a un catalizador de alú-
minosilicato cristalino perfeccionado, y a un método para
su fabricación. Esta invención se refiere también al em-
pleo del catalizador perfeccionado en varios procedimien-
tos catalíticos, tales como el craqueamiento hidrogenan-
ta de hidrocarburos, la alconilación de hidrocarburos, la
isomerización de hidrocarburos, y el craqueamiento cata-
lítico de hidrocarburos. Más específicamente, esta inven-
ción se refiere a la fabricación de un catalizador de alú-
minosilicato cristalino por medio de una técnica que per-
mite la agregación o aglomeración del alúminosilicato en
una forma y un tamaño útiles, sin utilizar ningún aglome-
rante.

Por consiguiente, la presente invención proporciona
un método para la fabricación de un alúminosilicato cris-
talino de una forma y tamaño deseados, caracterizado por
preparar y después aislar dicho alúminosilicato cristali-
no en forma de un sólido, poner en suspensión dichos só-
lidos en agua, secar por pulverización la mezcla resultan-
te para producir partículas sólidas que fluyen libremente
y transformar dichas partículas sólidas en un compuesto
de dicho tamaño y forma.

Existen varias maneras en las que pueden formarse
alúminosilicatos cristalinos. Una forma corriente es mez-
clar disoluciones de silicato de sodio y aluminato de so-
dio, con o sin hidróxido de sodio en exceso, y dejar que
estas disoluciones reaccionen y formen un alúminosilicato
cristalino sólido. Otro método es poner en contacto un
óxido inorgánico sólido seleccionado del grupo que cons-
ta de sílice y sílice-alúmina, con una disolución acuosa

338055

5 MAY



5
10
15
20
25
30

de tratamiento que contiene cationes de metales alcali-
nos (preferiblemente sodio) y aniones seleccionados del
grupo que consta de hidróxido, silicato y aluminato, y
dejar que la mezcla de sólido-líquido reaccione hasta que
se forma el alúminosilicato cristalino deseado. Un tercer
método es poner en contacto ciertas arcillas, u otros ma-
teriales que contienen sílice y alúmina, con un material
básico, preferiblemente hidróxido de sodio, bajo condi-
ciones en las que se lleve a cabo la cristalización a alú-
minosilicato. Se ha comprobado hasta ahora que al preparar
alúminosilicatos cristalinos, especialmente la clase forma-
da en presencia de hidróxido de sodio en exceso, tal como
la taujasita de elevado contenido de sílice, se obtiene
como resultado un producto de tamaño muy fino, usualmen-
te de un tamaño del orden de aproximadamente 5 micrones.
Este polvo extremadamente fino tiene propiedades deficien-
tes de fluidez y de formación de píldoras o pastillas. Pa-
ra manejar este polvo fino ha sido necesario añadir una
proporción importante de un aglomerante tal como la arci-
lla, con el fin de aglomerar de modo efectivo el polvo has-
ta un tamaño útil. La mezcla de polvo fino y aglomerante
se llevaba después al tamaño y forma deseados por técnicas
tales como la extrusión, formación de píldoras, etc.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención fabri-
car un catalizador que contiene taujasita, extruida o tras-
formada en píldoras sin aglomerante, con propiedades de
resistencia y tenacidad, adecuado para ser empleado en pro-
cedimientos comerciales tales como el craqueamiento hidro-
genante, y que muestra superiores características de ex-
trusión y formación de píldoras.

21-4-67

338055



Hay muchos tipos de alúminosilicatos cristalinos, tanto sintéticos como naturales, que pueden ser producidos en un tamaño y forma deseados por el método de esta invención. Los ejemplos de estos alúminosilicatos cristalinos incluyen la filipsita, Tipo A, la raujasita, y el Tipo U. El tipo de alúminosilicato cristalino producido depende de las condiciones bajo las que tiene lugar la cristalización, y puede ser variado controlando la relación de SiO_2/Al_2O_3 , la relación de Na_2O/SiO_2 , la relación H_2O/Na_2O , la temperatura y el tiempo de reacción. Cualquiera que sea el tipo de alúminosilicato cristalino formado, el método de esta invención puede emplearse para aglomerar el alúminosilicato cristalino a un tamaño y forma deseados.

Una vez formado el alúminosilicato cristalino sólido, la disolución agotada es separada de los sólidos por métodos tales como la decantación. En la presente invención, preferiblemente, los sólidos son lavados después con agua para separar los iones no deseables, y son puestos de nuevo en suspensión en agua a una concentración de sólidos de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50 por ciento en peso. La nueva formación de la suspensión se lleva a cabo añadiendo una cantidad suficiente de agua al recipiente en que se formaron los sólidos, y agitando violentamente el contenido de dicho recipiente. Generalmente, al formar los sólidos cristalinos, las aguas madres contienen una cantidad apreciable de reaccionantes. Al formar raujasita, por ejemplo, hay una cantidad sustancial de silicato de sodio que queda en disolución. Si los sólidos no son lavados con agua antes de su formación, el



silicato de sodio actúa como una cola, manteniendo unidas
de una forma irregular muchas piezas de sólido cristali-
no, obstaculizando así la formación de partículas del ta-
mano y forma deseados. Por lo tanto, es preferible lavar
con agua los sólidos antes de ponerlos de nuevo en suspen-
sión, con el fin de separar la mayor parte del silicato
de sodio. No obstante, no es necesario separar por compie-
to todo el silicato de sodio, ya que una pequeña cantidad
ayuda a la formación de partículas secadas por pulveri-
zación. Los sólidos han de ser lavados, preferiblemente,
con al menos de 1 a 5 volúmenes de agua por volumen de só-
lidos para separar suficiente silicato de sodio.

El lavado con agua se lleva a cabo añadiendo agua
al recipiente y vertiendo el contenido sobre un filtro.
La torta del filtro, que contiene el alúminosilicato cris-
talino sólido, es lavada con agua en el grado deseado, y
se pone de nuevo en suspensión con agua hasta un conteni-
do de sólidos de, preferiblemente, desde aproximadamente
10 hasta aproximadamente 20% en peso. La torta y el agua
son agitados violentamente y homogeneizados, es decir has-
ta que se rompen los aglomerados y los sólidos son disper-
sados uniformemente en lo que parece ser una suspensión
coloidal. Después, la suspensión es secada por pulveri-
zación, haciendo entrar a presión la suspensión, a tra-
vés de un orificio, en una cámara seca caliente para for-
mar partículas secadas por pulverización que tienen un
contenido de humedad cercano a desde aproximadamente 12
hasta 14% en peso, y que tienen una distribución de tama-
ños de partículas similar a un catalizador de craqueamien-
to catalítico fluido. Preferiblemente, la distribución de

338055



5 tamaños de partículas muestra un diámetro medio de partículas de desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 75 micrones, y todas están en el intervalo de tamaños de desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 150 micrones de diámetro.

10 Estas partículas secadas por pulverización de alúminossilicato cristalino tienen superiores propiedades de formación de píldoras y de fluidez. Se cree que estas propiedades superiores son debidas al contenido de humedad y a la distribución de tamaños de las partículas. La distribución de los tamaños de partículas se controla por variaciones adecuadas en variables tales como la concentración de sólidos en la suspensión, el diámetro del orificio, la presión de pulverización, grado de homogeneidad de la suspensión, etc.

15 Estas partículas sólidas son descargadas de la cámara de secado, y son adecuadas para ser transformadas en partículas acabadas de la forma y tamaño deseados. Una manera preferible de formar la partícula acabada comprende
20 transformar en píldoras las partículas secadas por pulverización. Las partículas secadas por pulverización tienen excelentes propiedades de fluidez y de formación de píldoras, y se introducen directamente en las máquinas de formación de píldoras, sin añadir ningún lubricante o aglomerante extraño. Puede hacerse que las máquinas formadoras de píldoras produzcan partículas que tienen una resistencia al aplastamiento de desde aproximadamente 0.9 hasta aproximadamente 9 kg. de resistencia al aplastamiento y, preferiblemente, desde aproximadamente 2.3 hasta
25 aproximadamente 4.5 kg. de resistencia al aplastamiento.
30



(Se define en la Memoria la resistencia al aplastamiento como el peso requerido para romper la píldora). El intervalo preferible de resistencia al aplastamiento da como resultado partículas que tienen suficiente resistencia para ser manejadas y utilizadas en operaciones comerciales, que tienen al mismo tiempo una estructura suficientemente porosa para producir un área superficial adecuada para fines catalíticos.

Una realización alternativa e igualmente preferible es mezclar las partículas secadas por pulverización con una cantidad muy pequeña de un aglomerante provisional, tal como el poli(alcohol vinílico), u otros aglomerantes comercialmente disponibles, en cantidades de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10% en peso, y preferiblemente 5% en peso aproximadamente. Este aglomerante provisional es útil como auxiliar al formar las píldoras en la producción comercial, en la que las condiciones del secado por pulverización no son controladas tan cuidadosamente. Las partículas secadas por pulverización que contienen la pequeña proporción de aglomerante provisional, se transforman en partículas del tamaño y forma deseados por métodos tales como la formación de píldoras u la extrusión. Después, las partículas formadas se ponen en contacto con un gas que contiene oxígeno, tal como el aire, a temperaturas elevadas, y el aglomerante provisional es eliminado por combustión, dejando formado un alúminosilicato cristalino sustancialmente puro, del tamaño y forma deseados. Las temperaturas requeridas para eliminar por combustión el aglomerante pueden ser superiores a aproximadamente 39920 e inferiores a las temperaturas que per-

338055



judican a la estructura del alúminosilicato cristalino, y preferiblemente a aproximadamente 538°C.

5 Los alúminosilicatos cristalinos transformados en píldoras resultantes pueden emplearse en aplicaciones tales como adsorción, separación por tamaños moleculares, y catálisis. Un empleo preferido de estas partículas en píldoras está en el campo de la catálisis, ya que los materiales extraños, tales como los aglomerantes, están eliminados de las partículas resultantes. Frecuentemente, los aglomerantes anaden actividad catalítica a una partícula de catalizador, y pueden favorecer reacciones secundarias o no deseables. Por consiguiente, los aglomerantes han de ser elegidos cuidadosamente, y aunque no sean catalíticamente activos, ocupan aún un espacio utilizable en una partícula, necesitando así mayores dispositivos de reacción para conseguir el mismo efecto que un catalizador sin aglomerante. Por lo tanto, el alúminosilicato cristalino en píldoras sin aglomerante constituye un soporte preferido para catalizadores.

20 Un producto preferible que puede ser fabricado por medio de la presente invención es un catalizador de raujasita en píldoras sin aglomerante. La raujasita es un alúminosilicato cristalino que tiene aberturas de poros de un tamaño de aproximadamente 10 Angstroms. La raujasita se compone de tetraedros con centro de silicio y con centro de aluminio (SiO_4 y AlO_4), dispuestos de una manera ordenada, y raticulados por la compartición de átomos de oxígeno para producir entradas uniformes de poros. La raujasita tiene una estructura muy abierta, y por consiguiente es un soporte preferible para catalizadores. La

338055

5 MAR 1951

palabra "soporte" no quiere decir inercia catalítica. La faujasita puede ser preparada fácilmente como se explica en el Ejemplo I, y después es puesta de nuevo en suspensión, sacada por pulverización, y transformada en píldoras según el método de esta invención. La faujasita en píldoras es activada catalíticamente convirtiendo la forma de sodio, bien en la forma divalente, en la forma de hidrógeno, o en mezclas de las mismas. La forma divalente es preparada cambiando los iones de sodio ya presentes en en la faujasita con cationes divalentes, tales como el calcio, magnesio o bario, hasta que es separada al menos una parte sustancial del sodio. La forma de hidrógeno es preparada cambiando los iones de sodio con iones de amoníaco hasta que es separada al menos una parte sustancial del sodio, y por tratamiento térmico posterior de las partículas sometidas al cambio de iones, a temperaturas de desde aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 350°C, descomponiendo así los iones de amonio. De modo similar, puede ser preparada una forma mixta combinando estas operaciones, precediendo preferiblemente el cambio con ión divalente al cambio con ión de amonio. El cambio de iones se lleva a cabo poniendo en contacto la faujasita sólida en píldoras con una disolución acuosa que contiene los cationes deseados.

Puede preferirse introducir otro ingrediente catalítico en la faujasita en píldoras. No obstante, en muchos casos, la forma de hidrógeno o la forma divalente de la faujasita en píldoras sólo puede ser el catalizador preferido, por ejemplo en el craqueamiento catalítico.

En algunas aplicaciones es preferible añadir un me-

338055



tal del Grupo VIII a la forma activada de las partículas de faujasita en píldoras, y especialmente los metales seleccionados del grupo que consta de platino, paladio, níquel, y sus compuestos. Estos metales pueden ser añadidos a la faujasita en píldoras activada por medio de técnicas tales como la impregnación o el cambio de iones. Preferiblemente, la concentración en el catalizador es desde aproximadamente 0'05 hasta aproximadamente 3% en peso para metales nobles tales como el platino, y desde 0'5 hasta aproximadamente 20% en peso para metales no nobles tales como el níquel. Estos catalizadores de metales del Grupo VIII y faujasita en píldoras sin aglomerante, son preferiblemente catalizadores para activar las reacciones de hidrocarburos, tales como la isomerización, la cohilación, y craqueamiento hidrogenante.

Cuando se emplean en craqueamiento hidrogenante, las condiciones de trabajo preferibles comprenden velocidades espaciales horarias líquidas (LHSV) de desde aproximadamente 0'3 hasta aproximadamente 10, presiones manométricas de desde aproximadamente 5'8 hasta aproximadamente 170 atmósferas, temperaturas de desde aproximadamente 204°C hasta aproximadamente 482°C, y relaciones de hidrógeno a material de alimentación de desde aproximadamente 0'5 hasta aproximadamente 8'9 m³/litro. Los materiales de alimentación adecuados comprenden las fracciones de petróleo más pesadas, tales como gasolinas, aceites de ciclo destilados medios, querosenos e incluso naftas. Generalmente, las naftas se emplean como material de alimentación para producir gasolinas ligeras en el intervalo de C₅ a C₈, o, en algunos casos, gas de petróleo líquido en el intervalo

338055



de C₃ a C₄.

La nueva formación de la suspensión y la técnica de secado por pulverización permiten la producción de faujasita sin aglomerante, del tamaño, forma y resistencia de seadas. El empleo de esta faujasita sin aglomerante permite poner en práctica un procedimiento acertado de craqueamiento hidrogenante en el que los reaccionantes pueden alcanzar fácilmente los puntos activos del catalizador, y en el que no existen dilución ninguna ni reacciones secundarias no deseables debidas a la presencia de un aglomerante extraño. Además, las propiedades físicas del material producto dan como resultado catalizadores sorprendentemente activos y estables, que pueden resistir las exigencias físicas rigurosas de las condiciones del procedimiento de craqueamiento hidrogenante sin romperse y obstaculizar el equipo de tratamiento.

Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar más el método de esta invención, pero no se pretende limitar con ellos la invención.

EJEMPLO I

Se disolvió aluminato de sodio sólido, que pesaba aproximadamente 76 gramos y que contenía aproximadamente 46% en peso de Al₂O₃ y 31% en peso de Na₂O, en aproximadamente 952 cc. de agua, para formar una disolución de aluminato de sodio. A esta disolución se añadieron aproximadamente 194.4 gramos de lentejas de hidróxido de sodio (98% en peso de NaOH). Esta mezcla fué enfriada a 24°C. y se añadió a la misma una disolución de silicato que contenía 35% en peso de SiO₂ y que pesaba 1180 gramos, duran

338055



te un período de aproximadamente 15 minutos. La disolución resultante fué agitada suavemente durante aproximadamente 1 hora a temperatura ambiente, y después se envejeció durante 20 horas, con agitación suave ocasional durante el período de 20 horas. La mezcla fué calentada hasta aproximadamente 95°C, bombéandola sólo una vez, a través de un cambiador de calor, a un recipiente forrado de vidrio. Esta mezcla fué envejecida después a aproximadamente 95°C durante un período de 48 horas. Las aguas madres fueron separadas de los cristales formados por decantación. Al recipiente se añadió agua, y los cristales y el agua fueron vertidos sobre un filtro. Los cristales situados sobre el filtro fueron lavados después con agua hasta que fueron separados la mayor parte de los iones de silicato. Los cristales lavados con agua fueron puestos de nuevo en suspensión en agua hasta una concentración de sólidos de aproximadamente 20% en peso. La mezcla puesta de nuevo en suspensión fué hecha pasar a presión, a través de un orificio, a una cámara caliente, en condiciones que produjeron partículas secadas por pulverización de un diámetro medio de aproximadamente 65 micrones. Las partículas secadas por pulverización fueron introducidas en una máquina formadora de píldoras, en la que fueron transformadas satisfactoriamente en cilindros de 3'18 mm., que tenían una resistencia al aplastamiento de desde aproximadamente 2'3 hasta aproximadamente 4'5 kg. Estas píldoras fueron analizadas después, y se comprobó que eran raujasita sustancialmente pura.

EJEMPLO II.

Las píldoras producidas en el Ejemplo I fueron some

338055

5 MAY 1967

5 tidas a un cambio de iones con disoluciones de cloruro de amonio en operaciones de lavado discontinuas repetidas, hasta que ya no hubo más separación de iones de sodio de las píldoras. Las píldoras sometidas al cambio de iones fueron calentadas en una estufa hasta una temperatura de aproximadamente 150°C. Las píldoras resultantes fueron puestas en contacto con una disolución de ácido cloroplatínico en un evaporador giratorio hasta que se hubo evaporado la disolución. La cantidad de ácido cloroplatínico 10 añadido fué suficiente para depositar, por impregnación, aproximadamente un 0.5% en peso de platino sobre el catalizador acabado. Las píldoras impregnadas fueron después oxidadas suavemente para producir el catalizador acabado.

15 Una carga del catalizador acabado fué introducida en un dispositivo de reacción y reducida en hidrógeno, para ser utilizada en un ensayo de actividad de craqueamiento hidrogenante y de estabilidad. En dicho dispositivo de reacción fué introducido un material de alimentación que 20 constaba de un gasoil en el que los compuestos orgánicos de azufre y de nitrógeno habían sido convertidos en SH_2 y NH_3 por conversión en una operación previa de refinado hidrogenante, manteniendo al mismo tiempo una velocidad espacial horaria líquida de aproximadamente 1.5, una presión manométrica en el dispositivo de reacción de aproximadamente 102 atmósferas, y se añadió y se hizo circular 25 nitrógeno suficiente para mantener una relación de hidrógeno a aceite de aproximadamente $1.78 \text{ m}^3/\text{l}$. El material de alimentación fué convertido predominantemente en hidrocarburos del intervalo de ebullición de la gasolina, y el 30



catalizador se mostró estable. Cuando finalizó el tratamiento de este gasoil, las píldoras fueron retiradas del dispositivo de reacción, y estaban sustancialmente inalteradas en tamaño y forma, con pocas roturas.

5

EJEMPLO III

En un recipiente seco puesto a presión se introdujeron esferas de sílice, que pesaban 0'511 kg. y que tenían un diámetro nominal de aproximadamente 1'59 mm. Al
10 recipiente se añadió una disolución que contenía 0'316 kg. de cloruro soluble, 0'318 kg. de aluminato de sodio (conteniendo dicho aluminato de sodio 46% en peso de Al_2O_3 y 31% en peso de Na_2O), 0'333 kg. de hidróxido de sodio (gránulos de 98% de NaOH) y 3'705 kg. de agua. La
15 mezcla fué envejecida a temperatura ambiente y a 3'4 atmósferas manométricas durante 4 horas. La temperatura de la mezcla fué aumentada después hasta 152°C, y la presión hasta 6'8 atmósferas manométricas, a lo largo de un período de 6 horas. El recipiente puesto a presión fué
20 mantenido a 152°C y 6'8 atmósferas manométricas durante un período adicional de 6 horas. Después, el recipiente fué enfriado hasta la temperatura ambiente y puesto a presión normal, después de lo cual las aguas madres fueron separadas de los sólidos por decantación. Se añadió agua al
25 recipiente, y los cristales y el agua se vertieron sobre un filtro. Los cristales situados sobre el filtro fueron lavados con agua hasta que pasaron a través del mismo 10 volúmenes de agua por volumen de cristales. Los cristales lavados con agua fueron puestos de nuevo en suspensión en
30 agua hasta una concentración de sólidos de aproximadamen-

338055



te 10% en peso. La mezcla puesta de nuevo en suspensión
 fué hecha pasar a presión, a través de un orificio, a una
 cámara caliente, en condiciones que produjeron partículas
 secadas por pulverización de un diámetro medio de aproxi-
 madamente 0.5 micrones. Las partículas secadas por pulveri-
 zación fueron introducidas en una máquina formadora de
 píldoras, en la que fueron transformadas satisfactoriamen-
 te en píldoras en forma de cilindros de 3.10 mm que te-
 nían una resistencia al aplastamiento de desde aproxima-
 damente 2.3 hasta aproximadamente 4.5 kg. Después, las
 píldoras fueron analizadas, y se comprobó que eran fauja-
 sita sustancialmente pura.

EJEMPLO IV

Las píldoras producidas en el Ejemplo II fueron con-
 vertidas en la forma de hidrógeno por medio de la opera-
 ción de cambio de iones con amonio mostrada en el Ejemplo
 III. Estas píldoras en forma de hidrógeno fueron puestas
 en contacto después con una disolución diluída de NO_3Ni ,
 hasta que se hubo incorporado bastante tanto por ciento
 de níquel en las píldoras, después de lo cual fueron oxi-
 dadas suavemente para producir un catalizador acabado.
 Este catalizador de níquel fué evaluado según el mismo
 experimento de evaluación de catalizador de craqueamien-
 to hidrogenante explicado en el Ejemplo II, a las mismas
 condiciones de trabajo y con el mismo material de alimen-
 tación. Este catalizador demostró ser aproximadamente
 tan activo como el catalizador del Ejemplo II, con el mis-
 mo grado de estabilidad. Cuando se acabó este experimento,
 el catalizador fué retirado del dispositivo de reacción,

338055



fué examinado, y se comprobó que estaba intacto, sin esencialmente ninguna rotura.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 16 de Marzo de 1.966, bajo el Número 534.630, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10 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:

15 1.- Un método para la fabricación de un alúminosilicato cristalino de tamaño y forma deseados, caracterizado por preparar y después aislar dicho alúminosilicato cristalino en forma de un sólido, poner en suspensión dichos sólidos en agua, secar por pulverización la mezcla resultante para producir partículas sólidas que fluyen libremente y transforman dichas partículas sólidas en un compuesto de dichos tamaño y forma.

20 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el alúminosilicato cristalino es raujasita, y es formado precipitando los cristales de raujasita a partir de una disolución acuosa que contiene silicato de sodio y aluminato de sodio, y separando dichos cristales precipitados de dicha disolución acuosa restante.



3.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el alúminosilicato cristalino es formado poniendo en contacto un óxido inorgánico sólido seleccionado del grupo que consta de sílice y sílice-alúmina, con una disolución acuosa que contiene cationes de sodio y aniones seleccionados del grupo que consta de nitróxido, silicato y aluminato, durante un período de tiempo suficiente para convertir el óxido inorgánico en el alúminosilicato cristalino.

4.- Un método según la reivindicación 3, caracterizado porque el óxido inorgánico sólido es sílice, la disolución de tratamiento contiene aluminato de sodio, y se recupera faujasita como el alúminosilicato cristalino.

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las partículas sólidas que fluyen libremente tienen un diámetro en el intervalo de desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 150 micrones, y se transforman por formación de píldoras en el compuesto del tamaño y forma deseados.

6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las partículas sólidas se transforman en el compuesto, por extrusión.

7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque es añadido desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10% en peso de un aglomerante provisional a las partículas secadas por pulverización, antes de ser transformadas dichas partículas en el compuesto, y el compuesto se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno a temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 399°C hasta aproximadamente 538°C.

338055



8.- Un método para la fabricación de un aluminosilicato cristalino de tamaño y forma deseados.

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

5 La presente Memoria consta de dieciocho hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 10 JUN 1967
P. A.

Alberto de Ezaburu
Por Poder

338055