

27



Núm. 347.987

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: Wilmington, Delaware, Estados Unidos

Enunciado: "UN METODO DE PREPARACION DE UNA ESTRUCTURA CATALITICA AGLOMERADA COMPUESTA DE PARTICULAS ESFERICAS DE SILICE"

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense núm. 600.491 del 9 de diciembre de 1.966.

gc.-



1 EXTRACTO DE LA MEMORIA

Una estructura catalítica constituida por un aglo-
merado de partículas esféricas de sílice y partículas
de tamiz molecular. Las partículas de sílice pueden es-
5 tar recubiertas con óxidos metálicos y metales catalí-
ticos y la red cristalina del tamiz molecular puede
contener materiales catalíticamente activos.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

10 Este invento se refiere a catalizadores y más par-
ticularmente se refiere a catalizadores que contienen
partículas esféricas de sílice combinadas con partícu-
las de tamiz molecular. El invento se refiere además a
procedimientos para la preparación de tales catalizado-
res en los que las partículas de sílice están íntimamen-
15 te mezcladas con partículas de un tamiz molecular y la
mezcla resultante se calienta y se seca para producir
una estructura compuesta y aglomerada de catalizador.

RESUMEN DE LA INVENCION

20 Según el presente invento, puede prepararse una
estructura catalítica con dos tamaños específicos de po-
ro, uno de ellos característico de la distribución o se-
paración de partículas densas de sílice y el segundo ca-
racterístico del tamaño de poros de los tamices molecu-
lares. En estos catalizadores, la proporción de sílice
25 accesible y de tamiz molecular puede ser ajustada fácil-



1 mente. Además, estas estructuras pueden ser tratadas
con diversos metales catalizadores para mejorar su ac
tividad y su selectividad.

5 Además, puesto que pueden utilizarse partículas
de sílice de un tamaño previamente determinado, los me
tales catalizadores pueden estar situados a una distan
cia de 10 milimicras de un punto ácido, tal como la
unión de la sílice y un óxido metálico. Este tipo de es
tructura tiene ventajas cuando se usa como catalizador
10 de doble función en los procesos de craqueo e hidrogena
ción.

En general, el invento puede describirse como una
estructura catalítica aglomerada, compuesta, constitui
da por partículas esféricas discretas de sílice, siendo
15 las partículas de un tamaño prácticamente uniforme y pre
sentando un diámetro medio comprendido entre 4 y 500 mi
limicras, preferiblemente entre 5 y 35 milimicras, en
combinación con un tamiz molecular o una zeolita. Los ta
mices moleculares o zeolitas útiles deben ser capaces de
20 intercambiar iones y deben presentar unos diámetros espe
cíficos de poro comprendidos entre 3 Å y 15 Å (0,3 a 1,5
milimicras).

Combinando estos dos componentes en una sola estruc
tura se obtiene un catalizador de gran actividad y selec
25 tividad. Los tamices moleculares, por sí mismos, son cata



1 lizadores muy selectivos, pero tienen el inconveniente
de que son difíciles de aglomerar en estructuras útiles
en operaciones catalíticas de lecho fijo. Las partícu
5 las de sílice son también catalizadores muy activos y
selectivos; no obstante, carecen de la actividad y es-
tabilidad de los tamices moleculares. Combinando las
partículas de sílice con el tamiz molecular, se obtie-
nen tamices moleculares en una estructura aglomerada,
presentando la estructura tamaños particulares de poros,
10 característicos del tamiz molecular y también de la sí-
lice. Los poros creados por la distribución de las par-
tículas de sílice no solamente son útiles como centros
de reacción sino que también favorecen la difusión al
interior de los poros del tamiz molecular y desde los
15 mismos. Así, esta estructura proporciona un buen acceso
a los gases y líquidos durante la reacción y a causa de
ello es un catalizador muy ventajoso, que posee propie-
dades inalcanzables en la técnica anterior.

20 En otro aspecto,, este invento se refiere a tales
estructuras catalíticas en las que la superficie de las
partículas de sílice está recubierta parcialmente de un
óxido metálico de aluminio, cromo, magnesio, galio, in-
dio, talio, titanio, germanio, circonio, estaño, cerio,
hafnio, torio, lantano, praseodimio, neodimio, promecio,
25 samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio,



1 erbio, tulio, iterbio y lutecio o sus mezclas. Estas partículas de sílice y su método de preparación han sido descritos en las patentes estadounidenses 2.892.797 y 3.007.878.

5 Además, las partículas de sílice con el revestimiento de óxido metálico pueden contener metales catalíticos aplicados como segundo revestimiento. Así, pueden adicionarse como metales catalíticos los siguientes: hierro, cobalto, níquel, platino, rodio, paladio, rutenio, iridio y osmio o mezclas de estos metales.

10 Todavía en otro aspecto de este invento, pueden introducirse materiales catalíticos activos en la red cristalina del tamiz molecular por cambio de ion. Los metales catalíticamente activos pueden introducirse en los tamices moleculares antes o después de haber sido incorporados a las estructuras catalíticas del invento.

15 De acuerdo con este aspecto, una porción de los iones sodio o calcio ya contenidos en las partículas de tamiz molecular puede ser sustituida, por cambio de ion, por otros diversos iones como plata, cobre, aluminio, hidrógeno, cinc, estroncio, cobalto, oro, potasio, níquel, amonio, cadmio, mercurio, litio, magnesio y elementos de las tierras raras de la serie de los lantánidos.

25



1 DESCRIPCION DETALLADA

5 Las partículas de sílice iniciales, esféricas y discretas, pueden obtenerse a partir de un sol de sílice. En la preparación de los catalizadores de este invento puede hacerse uso de cualquier sol de sílice cuyas partículas tengan un diámetro medio comprendido entre 4 y 500 milimicras. Así, puede utilizarse el procedimiento de la patente estadounidense 2.574.902 de Bechtold et al. para producir las partículas de sílice coloidal de partida. En este procedimiento, se producen soles de sílice concentrados con partículas de un diámetro medio comprendido entre 10 y 130 milimicras. Este proceso se inicia con una madre de partículas de sílice de diámetro medio inferior a 10 milimicras y se "construyen" estas partículas introduciendo en la madre un sol de sílice ácido diluido con calefacción simultánea y subsiguiente evaporación de una parte del agua. La madre de partículas de sílice en este proceso contiene de 3 a 3,5 % de la sílice en forma de partículas de un diámetro medio inferior a 10 milimicras. Estas partículas pueden obtenerse mediante un tratamiento de cambio de catión de soluciones comerciales de silicato sódico, de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente estadounidense 2.244.325 de Bird.

15

20

25 Existen otros procedimientos para preparar soles



1 de sílice y las partículas de sílice producidas por
estos procedimientos pueden ser utilizadas para hacer
los catalizadores del invento. Así, pueden obtenerse
partículas de sílice útiles siguiendo los procedimien-
5 tos de la patente estadounidense 2.557.484 de Rule,
patente estadounidense 2.750.345 de Alexander, patente
estadounidense 2.573.743 de Trail, patente estadouni-
dense 2.724.701 de Legal y patente estadounidense .
3.128.251 de Blake et al.

10 Además, pueden utilizarse, en lugar de un sol de
sílice, ciertos polvos de sílice coloidal muy finamente
dividida, como los preparados por el "proceso de los hu-
mos". En este proceso, se hace arder una mezcla de tetra
cloruro de silicio y metano para producir polvos. Estos
15 polvos poseen una estructura en partículas, suficiente-
mente discreta para poder ser dispersados en agua median-
te un molino coloidal y dar un sol que puede ser utiliza-
do para preparar los catalizadores de este invento.

20 También pueden obtenerse polvos de sílice coloidal
muy finamente divididos tratando ciertos materiales de
silicato, como arcilla o silicato cálcico, con un ácido,
seguido de un tratamiento térmico adecuado en un medio
alcalino. Análogamente pueden producirse sílices co-
loidales finamente divididas por precipitación de síli-
ce de una solución de silicato sódico con dióxido de
25



1 carbono, en presencia de una sal de calcio y después
separando el calcio con un ácido.

5 Con muchos catalizadores es conveniente que el
contenido en sodio sea bajo; por lo tanto algunas ve-
ces es ventajoso utilizar partículas de sílice con un
contenido en sodio muy bajo. Estas partículas de sílice
pueden prepararse por oxidación de silicio metálico en
una solución acuosa de amoniaco o de una amina o de am-
bos. Estos procedimientos están descritos en las paten-
10 tes estadounidenses 2.614.994 y 2.614.995 de Balthis.
Mediante estos procesos se obtienen partículas de un ta-
maño medio comprendido entre 8 y 35 milimicras. Pueden
obtenerse partículas grandes, es decir de hasta 100 mili-
micras o más, manteniendo constante una elevada concen-
15 tración de amoniaco durante la adición del silicio metá-
lico. Así mismo pueden obtenerse partículas tan grandes
como 500 milimicras utilizando una madre de partículas
de sílice y añadiendo amoniaco acuoso adicional a la
vasija de reacción junto con el silicio metálico para
20 mantener la concentración de sílice y amoniaco dentro
de los límites deseados. Estos procedimientos están des-
critos con detalle en una solicitud copendiente de Mo-
Millan, número 526.230, presentada el 9 de Febrero de
1.966.

25 También pueden obtenerse partículas de sílice de



1 bajo contenido en sodio por el procedimiento de forma-
ción descrito en la patente estadounidense 2.574.902
de Bechtold et al., en el que el sol de sílice se esta-
biliza con amoniaco, una amina o un compuesto de amonio
5 cuaternario en lugar de hacerlo con un silicato de me-
tal alcalino.

10 Cuando se emplean las citadas partículas de sílice
de bajo contenido en sodio, la estructura catalítica
final no contendrá más de 200 partes de sodio por un mi-
llon de partes de sílice, preferiblemente no más de 100
partes de sodio por millon de partes de sílice.

15 Por lo tanto, siempre que las partículas de sílice
tengan las propiedades físicas deseadas, es decir,
se trate de partículas esféricas densas con un diámetro
medio comprendido entre 4 y 500 milimicras, puede em-
plearse cualquiera de los métodos convencionales de pre-
paración de partículas de sílice.

20 Como se ha mencionado previamente, en un aspecto
del invento las partículas de sílice se cubren con una
capa incompleta de un óxido metálico utilizando los pro-
cedimientos descritos en la patente estadounidense
3.007.878. Los metales que pueden ser aplicados como re-
vestimiento parcial a las partículas de sílice, según
25 las citadas patentes, están seleccionados entre el gru-
po formado por aluminio, cromo, magnesio, galio, indio,



1 talio, titanio, germanio, circonio, estaño, cerio, haf-
nio, torio, lantano, praseodimio, neodimio, promecio,
samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio,
erbio, tulio, iterbio, lutecio y mezclas de los mismos.

5 El revestimiento de la sílice con estos óxidos me-
tálicos puede realizarse por adición de solución acuo-
sa de una sal adecuada de los metales al sol de sílice.
El término sal en el sentido utilizado aquí significa
sales "básicas" del metal para distinguirlas de las for-
10 mas más ácidas de las sales de estos metales. Así, por
ejemplo, puede utilizarse cloruro básico de aluminio.
Las sales del metal descrito pueden ser una cualquiera
de las mencionadas en la patente estadounidense
3.007.878 que incluye cloruros, nitruros, bromuros, per-
15 cloratos, bromatos, tricloroacetatos, formiatos, aceta-
tos y lactatos. Debe observarse que los aniones de la
mayor parte de estas sales son ácidos monobásicos. Si la
sal seleccionada no es suficientemente básica, puede ser
utilizada simplemente elevando el pH hasta 4 aproximada-
20 mente al afectar el revestimiento de la sílice. El hi-
dróxido amónico es una base adecuada para ajustar el pH.

La cantidad de metal aplicado a la sílice puede
variar dentro de amplios límites como se describe en la
patente citada, pero en general se prefiere un revesti-
25 miento de la sílice que no llegue a ser completo. Para



- 5 Dic

1 obtener este revestimiento, la proporción de sal metá-
lica básica mezclada con el sol acuoso de sílice debe
ser tal que la relación molar de átomos de metal en la
5 sal a sílice en el sol acuoso esté comprendida entre
 2×10^{-5} $Sc:1$ y 2×10^{-3} $Sc:1$, donde Sc es el área su-
perficial externa específica de las partículas de sílice,
determinada por cálculo a partir de una micrografía
electrónica. Con ello se efectúa un recubrimiento que
va de 2,4 % de la superficie de las partículas de sílice
10 al 240 %. En el último caso, el grado de recubrimien-
to representa alrededor de 2,5 capas moleculares de óxi-
do metálico. En la preparación de soles de este tipo, el
revestimiento puede ser discontinuo. Se producirá una
discontinuidad del revestimiento si la temperatura es al-
15 ta o si la adición del compuesto metálico es muy rápi-
da y la solución es concentrada o si el pH no cae den-
tro de los límites preferidos establecidos en la paten-
te.

20 En algunos casos será efectivo un grado de recubri-
miento del 1 % aproximadamente y éste puede ser expresa-
do por $0,4 \times 10^{-5}$ $Sc:1$.

25 El aluminio es uno de los metales preferidos y la
manera más conveniente de aplicarlo es en forma de clo-
ruro de aluminio. En el caso de mezclas de óxidos metá-
licos, una de las preferidas es una mezcla comercial de



1 cloruros de tierras raras que se vende simplemente como "cloruros mixtos de tierras raras". Esta mezcla contiene varios metales de las tierras raras y la composición varía con su origen mineral.

5 También como se ha indicado anteriormente, con frecuencia es conveniente añadir otros materiales catalíticos a las partículas de sílice revestidas y de acuerdo con este aspecto del invento, puede añadirse un catalizador de hidrogenación a las partículas de sílice revestidas de óxido metálico. Así, puede añadirse un metal catalítico como hierro, cobalto, níquel, platino, rodio, paladio, rutenio, iridio, osmio o mezclas de los mismos.

10 Estos metales pueden ser aplicados en forma de sales solubles. Estas sales se ionizan de tal manera que el metal catalítico se encuentra presente en forma de ión cargado. Entonces la sal metálica puede ser sometida a reducción a metal en la forma convencional. En algunas realizaciones, la sal del metal catalítico puede ser reducida in situ después de haber preparado la estructura catalítica del invento.

15 En la realización preferida, estos metales se aplican como cloruros. No obstante, también pueden utilizarse sales de otros ácidos como el nítrico u otras sales con una solubilidad en agua suficiente, como se ilustrará más adelante. En las listas que siguen, se ha omitido



1 el agua de hidratación porque la mayor parte de los com-
puestos forman numerosos hidratos, algunos de carácter
mixto o dudoso y muchos difíciles de identificar. Además,
para los fines del invento no importa cual sea el grado
5 de hidratación.

Son ejemplos típicos de los compuestos que pueden
ser utilizados el cloruro férrico, cloruro de cobalto,
cloruro de níquel, cloruro de tetraamino-platino, tri-
cloruro de rodio, cloruro de paladio, cloruro de rute-
nio, tetracloruro de iridio o cloruro de osmio.

10 Otros compuestos metálicos que pueden ser utiliza-
dos son $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_2$, H_2PtCl_6 , H_2PdCl_6
y $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$.

15 La cantidad de un compuesto de un metal catalítico
puede variar entre amplios límites y puede estar compren-
dida entre cantidades en los límites más bajos de posi-
ble eficacia y cantidades máximas que puedan ser añadi-
das y que se unan a las partículas de sílice. De hecho,
algunos materiales catalíticos podrían ser utilizados
20 incluso en exceso para conseguir partículas no unidas
del material catalítico, aunque ordinariamente esto con-
duce a catalizadores menos eficaces desde el punto de
vista del uso económico del metal.

25 En general, se prefiere que la cantidad de catali-
zador calculada como metal sea tal que:



1

5

10

15

20

25

átomos-gramo de M

átomos-gramo de metal del óxido metálico = desde 1:1 hasta solo 0,0001:1
donde

M es un metal catalizador y

los átomos-gramo de metal del óxido metálico se refiere al revestimiento de óxido metálico previamente descrito.

Puesto que se prefiere que el recubrimiento del óxido metálico con el metal catalítico no sea completo y puesto que se prefiere disponer de una cantidad bastante importante de metal catalítico, un intervalo preferido para las proporciones antes citadas es:

desde 0,25:1 hasta 0,01:1 solamente.

Las cifras que acabamos de dar son más exactas cuando el óxido metálico, tal como alúmina, se encuentra presente formando un revestimiento de un espesor monomolecular como máximo. El aluminio o el metal de otro óxido puede ser determinado a partir de la cantidad añadida en la preparación del catalizador o por extracción del total de metal del catalizador después de la preparación. Con el fin de calcular la cantidad de metal catalítico en forma de revestimiento, la cantidad de alúmina u otro metal similar para el objeto de la expresión anterior puede ser establecida con más precisión como el óxido de aluminio o de otro metal determi-



1 nado por medida del área superficial, por ejemplo me-
diante adsorción de un colorante. Si se prefiere, en
lugar de esto se puede expresar el metal catalítico co-
mo una cantidad algo menor que la requerida para un re-
5 vestimiento completo sobre el óxido de aluminio u otro
metal en el soporte de catalizador.

Pueden emplearse en combinación dos o más metales
catalíticos, introduciéndose cada uno de ellos en for-
ma del compuesto apropiado. También, si se desea, pue-
den agregarse a las partículas de sílice promotores u
10 otros aditivos de catalizadores, tal como materiales
portadores catalíticos inertes.

Para otros detalles sobre como preparar el reves-
timiento de óxido metálico o el revestimiento de metal
catalítico sobre aquél puede consultarse la solicitud
15 nº 568.375, presentada el 28 de Julio de 1966 en nombre
de D. McMillan y A.B. Stiles.

Los tamices moleculares útiles en el invento son
zeolitas o materiales similares con unos diámetros es-
20 pecíficos de poro comprendidos entre 0,3 y 1,5 milimi-
cras (3 a 15 Å) y tienen propiedades cambiadoras de
ión. Estos materiales contienen átomos que están dis-
puestos en una red cristalina de tal forma que existen
cavidades grandes o pequeñas interconectadas por peque-
25 ñas aperturas o poros de un tamaño exactamente uniforme.



1 Normalmente estas cavidades contienen moléculas de
agua, pero al calentar, este agua de hidratación es
expulsada sin ninguna alteración en la red cristali-
na residual. La red de canales que queda, de dimensio-
5 nes moleculares, ofrece un área superficial muy gran-
de para la adsorción de moléculas extrañas. Estos ma-
teriales se han hecho muy conocidos debido a que po-
seen la propiedad de adsorber selectivamente los hi-
drocarburos normales y rechazar los isómeros de cade-
na ramificada.
10

El término zeolita se refiere en general a un gru-
po de aluminosilicatos metálicos hidratados, natu-
rales o sintéticos, muchos de los cuales son de estruc-
tura cristalina. Las zeolitas, tanto naturales como
15 sintéticas, varían considerablemente en composición pe-
ro en general contienen silicio, aluminio, oxígeno y
metales alcalinos o alcalino-térreos. Entre los alu-
mino-silicatos cristalinos naturales que pueden em-
plearse en el catalizador del invento se encuentran
20 los siguientes: levinita, daquiardita, erionita, fau-
jasita, analcita, paulingita, noselita, ferritorita,
heulandita, escolecita, estilbita, clinoptilolita,
harmotoma, filipsita, brewsterita, flakita, datolita,
chabacita, gmelinita, cancrinita, leucita, lazurita,
25 escapolita, ptilolita, mesolita, mordenita, nefelina,



1 nafrolita, sodalita y similares.

5 Como se ha mencionado anteriormente, también pueden utilizarse zeolitas sintéticas. Corrientemente las zeolitas sintéticas se preparan mezclando una solución acuosa de óxidos de los iones deseados, en las proporciones adecuadas, para formar un gel a las temperaturas del ambiente. Después de agitar para asegurar la homogeneidad, el gel se calienta en una vasija cerrada hasta una temperatura de unos 100°C. La calefacción se prosigue hasta que se desarrolla la estructura cristalina. El tiempo de calefacción real puede variar desde solo 6 horas hasta 100 horas. Después del periodo de calefacción, se extrae del material cristalizado el agua de hidratación con objeto de preservar los cristales para su uso.

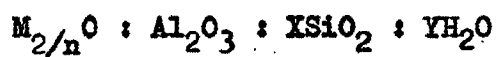
15 Debido a la facilidad con que pueden disolverse en agua los materiales necesarios, se ha encontrado que la preparación de la forma sódica de los tamices moleculares sintéticos es más conveniente que la preparación de otras formas. Si resulta conveniente, el ión sodio puede ser reemplazado por otros iones gracias a las propiedades cambiadoras de ión.

20 En la producción de la forma sódica de tamices moleculares, se preparan y se mezclan soluciones acuosas de los reactivos en la forma descrita en las paten



1 tes estadounidenses 2.882.243 de Milton; 2.882.244 de
Milton y 2.958.579 de McCormick et al. En estas paten-
tes, las soluciones empleadas contienen iones silica-
to, aluminato y sodio. No es necesario que estén presen-
5 tes todos estos iones en una cualquiera de las solu-
ciones. Las soluciones contienen los materiales pres-
critos en la proporción necesaria para preparar la zec-
lita deseada. Son fuentes adecuadas de la sílice pre-
sente en las soluciones el gel de sílice, el ácido si-
10 lícico o el silicato sódico. El aluminio puede obtener-
se de alúmina activada, gamma-alúmina, trihidrato de
alúmina o aluminato sódico. El hidróxido sódico es una
fuente útil de ión sodio.

15 Los alúmno-silicatos metálicos producidos por
los procedimientos de las patentes anteriores tienen
una composición que puede ser representada en la forma
siguiente:



20 En esta fórmula, M representa un catión, n repre-
senta una valencia del catión, X los moles de SiO_2 e
Y los moles de H_2O . El catión puede ser uno cualquie-
ra de diversos iones metálicos, así como otros catio-
nes corrientes como amonio e hidrógeno. Los cationes
que se encuentran con más frecuencia en estos silica-
25 tos son sodio, calcio y potasio. La proporción de los

= 5 U.



1 elementos en los silicatos y su disposición unos con
respecto a otros puede diferir, dando las propiedades
que distinguen a los tamices moleculares. La diferen-
cia en la disposición molecular hace posible la iden-
5 tificación de los tamices moleculares mediante los es
pectros de difracción de rayos X.

En otro aspecto del catalizador del invento,
puede conseguirse la actividad catalítica adecuada den-
tro de la estructura cristalina íntima de los tamices
10 moleculares por cambio de ión. Así pueden introducirse
materiales catalíticos activos en la red cristalina po-
niendo en contacto adecuadamente el tamiz molecular o
la zeolita en forma sólida con soluciones a un pH su-
perior a 4,5 que contengan componentes catalíticoamen-
15 te activos como cinc, cobalto, níquel y plata y reem-
plazando el ión sodio o calcio en la estructura zeolíti-
ca por estos cationes. De esta forma puede introducir-
se un elemento catalíticamente activo por deposición
del metal entrante sobre la zeolita sólida después de
20 secar la solución en el interior del cristal. Así, por
ejemplo, una parte de los iones sodio o calcio ya con-
tenidos en la estructura del tamiz molecular puede ser
reemplazada, por cambio de ión, por otros diversos io-
nes como plata, cobre, aluminio, hidrógeno, cinc, es-
25 troncio, cobalto, oro, potasio, níquel, amonio, cadmio,



1 mercurio, litio, magnesio, manganeso, hierro, escandio,
titanio, vanadio, cromo, circonio, niobio, molibdeno, ru-
tanio, rodio, paladio, tántalo, renio, osmio, iridio o
platino.

5 La sustitución o cambio de ión se realiza adecua-
damente en la forma habitual poniendo en contacto el
tamiz molecular con una solución de una sal soluble del
cación que se desea introducir en la estructura del ta-
miz molecular, durante un tiempo suficiente para con-
10 seguir el grado deseado de introducción de tal cación.
Después de este tratamiento, el tamiz molecular se la-
va con agua y se calcina y a continuación puede ser in-
corporado al catalizador del invento. Una descripción
detallada del cambio de ión de un tamiz molecular pue-
15 de encontrarse en las patentes estadounidenses 3.140.249
y 3.140.332.

Las estructuras catalíticas del invento pueden pre-
pararse mezclando o combinando íntimamente las partí-
culas de sílice y el tamiz molecular antes descrito,
20 calentando la mezcla para unir las partículas y des-
pués configurando las partículas unidas o aglomeradas
en forma de gránulos cilíndricos, gránulos esféricos u
otras formas adecuadas y secando. En la preparación del
catalizador es posible utilizar mezclas de sílice de
25 partículas de diferente tamaño o mezclas de tamices



1 moleculares con distintos tamaños de poro. Cuando se
mezclan estas partículas, el catalizador resultante
presentará diversos tamaños de poro que serán caracte
rísticos de las diferencias en tamaño de las distin-
5 tas partículas de sílice y de los distintos tamaños
de poro de los tamices moleculares.

 Cuando se emplean partículas de sílice para pro-
ducir el catalizador, se mezclan las partículas con
el tamiz molecular y agua suficiente. La mezcla se ca
10 lienta para aglomerar las partículas y después se ex-
truye o se somete a una operación similar dándole la
forma deseada y se seca. La operación de secado tam-
bién activa térmicamente los tamices moleculares por
eliminación del agua de hidratación.

15 Cuando las partículas de sílice se encuentran pre-
sentes en forma de un sol de sílice, el sol se mezcla
íntimamente con un tamiz molecular. El sol y el tamiz
molecular pueden ser agregados uno sobre otro en cual-
quier orden. Después de la adición se agitan todavía
20 más para obtener una mezcla íntima y uniforme de las
partículas. En general, la papilla se agita durante un
determinado periodo de tiempo mientras se mantiene la
temperatura entre 25° y 30°C. Si todavía no se ha he-
cho, en este momento las partículas del tamiz molecu-
25 lar pueden ser sometidas a una operación de cambio de



1 base para eliminar el metal alcalino presente y sus-
tituirlo por el catión deseado. A continuación la mez-
cla se calienta a 85°C y se mantiene a esta temperatu-
ra durante 1 hora aproximadamente. Después de este pe-
5 riodo de digestión, la papilla se seca y se activa tér-
micamente. La papilla puede secarse en cualquiera de
las formas habituales tales como secado por atomización,
secado por extrusión, secado al aire, secado en tambor,
secado por congelación y similares. El material seco
10 generalmente se tamiza entonces hasta un tamaño de 20
a 40 mallas, es decir, un tamaño del agregado de 40 mi-
cras por lo menos.

Cuando se utilizan soles de sílice como material
de partida para producir el catalizador del invento,
15 la concentración de sílice del sol será tan alta como
resulte factible, aunque generalmente es más seguro
trabajar a diluciones un poco mayores que los límites
extremos de estabilidad del sol. La concentración de
este último está limitada en gran parte por la esta-
20 bilidad del sistema, especialmente cuando las particu-
las de sílice se recubren con óxidos metálicos o con
otros metales catalíticos. La estabilidad y la concen-
tración permisible pueden determinarse fácilmente para
un sistema en particular mediante algunos ensayos sen-
25 cillos y si existe tendencia a una precipitación pre-



1 matura, puede diluirse el sol. La concentración nor-
malmente será alrededor del 10 % en peso de SiO_2 y de
preferencia no será superior al 5 %. La separación
del exceso de agua del producto no constituye general-
5 mente un gran problema.

El mezclado de las partículas de tamiz molecular
y sílice puede realizarse por cualquiera de los medios
convencionales, tales como molino de bolas, boquillas
mezcladoras, vasijas agitadas y similares.

10 Con respecto a la etapa de calefacción o diges-
tión del proceso, el tiempo de calefacción depende de
la temperatura empleada. La temperatura puede variar
entre 30°C y temperaturas superiores al punto de ebu-
llición del sol, es decir, cuando el sol se calienta
15 en un autoclave a presión elevada. La etapa de diges-
tión puede realizarse a presión en autoclave, no obstan-
te, no existe ninguna ventaja en hacerlo así y se pre-
fiere trabajar a la presión atmosférica. Sin embargo,
la temperatura de la etapa de digestión no debe ser
20 tal que el tamiz molecular resulte estructuralmente
inestable.

El proceso puede llevarse a cabo con los materia-
les de partida en estado sólido y también en solución
acuosa. Por consiguiente, las partículas de tamiz mo-
25 lecular y de sílice pueden mezclarse en seco siempre



1 que las condiciones sean tales que pueda conseguirse
la mezcla íntima requerida y que no se produzca de-
sintegración estructural del tamiz molecular o de la
estructura aglomerada de tamiz molecular-sílice. En
5 el procedimiento en el que las partículas de tamiz mo-
lecular y sílice se mezclan en seco, la operación de
mezcla debe realizarse a la temperatura ambiente o a
una temperatura ligeramente inferior.

10 Cuando las partículas de sílice poseen revesti-
mientos de óxido metálico o el revestimiento adicional
de metal catalítico, como se ha descrito anteriormente,
estos revestimientos deben ser aplicados a la sílice
antes de mezclarla con las partículas de tamiz mole-
15 cular. Análogamente, si se ha de someter el tamiz mo-
lecular a una operación de cambio de ión para introdu-
cir un catión metálico, esta operación debe realizarse
antes de mezclar el tamiz molecular con las partículas
de sílice. No obstante, si se desea, una vez que se ha
formado la estructura aglomerada, es posible introducir
20 el catión metálico en el tamiz molecular o bien la mez-
cla de tamiz molecular-sílice puede ser sometida a una
operación de cambio de ión antes de la etapa de cale-
facción.

25 El catalizador resultante puede ser utilizado pa-
ra desciclación, isomerización, hidrocraqueo, craqueo,



1 reformación, hidrorreformación y otros muchos usos en
la industria del petróleo. Además, puede ser utiliza-
do en reacciones generales tales como hidrogenación,
5 cloración, deshidrogenación, deshidrocloración, oxida-
ción, desulfuración, desnitración, y similares. La
gran selectividad y estabilidad térmica de estos cata-
lizadores los hace muy útiles en todos estos ambientes.
Además, debido a su estructura física, estos cataliza-
dores pueden ser utilizados en forma de grandes gránu-
10 los o partículas configuradas. Por lo tanto pueden ser
utilizados en operaciones de lecho fijo, así como en
sistemas de suspensiones o lecho fluido.

Como se ha indicado previamente, los catalizado-
res del invento pueden contener una mezcla de parti-
15 culas de sílice de diferentes tamaños o una mezcla de
tamices moleculares con distintos tamaños de poro. El
utilizar o no estas mezclas y los tamaños exactos de
partícula y de poro seleccionados dependerán de la ac-
tividad deseada para el catalizador.

20 La distribución de tamaños de poro puede ser de-
terminada por métodos conocidos en la técnica. Uno de
estos métodos consiste en la aplicación de mercurio en
combinación con un porosímetro para los poros mayores
y un análisis del tipo de adsorción selectiva isorta
25 para los poros más pequeños. El equipo del tipo de po-



1 rosímetro de mercurio es suministrado por Amico Ins-
trument Company of Silver Springs, Maryland. El equi-
po del tipo isorta y la descripción de la operación
son proporcionados por Englehart Industries, Newark,
5 New Jersey.

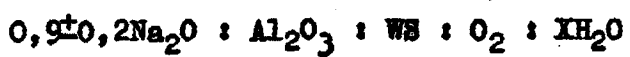
Con objeto de que se comprenda mejor el invento,
remitimos a los siguientes ejemplos:

EJEMPLO I

10 Se prepara un sol acuoso de sílice que contiene
un 5 % de sílice en forma de esférulas de 5 milimi-
cras de diámetro. Se agitan rápidamente 1800 partes de
esta solución al 5 % en un mezclador Waring. Mientras
se está agitando rápidamente el sol de sílice, se agre-
gan 400 partes de una solución que contiene 5 % de Al_2O_3
15 en solución, en forma de cloruro básico de aluminio. La
mezcla resultante se agita a $25^{\circ}C$ durante 3 minutos.

A continuación se añaden 100 partes de una solu-
ción acuosa que contiene 14 partes de fluoruro amónico,
a lo largo de un periodo de 1 minuto. Se prosigue la
20 agitación durante 5 minutos más y después se agrega
una papilla que contiene 100 partes de una zeolita.

La zeolita añadida es conocida por Linde 13-Y.
Esta zeolita responde a la siguiente fórmula empírica:



25 donde



1 W tiene un valor superior a 3 y hasta 6 y
 X tiene un valor hasta 9.

 La preparación de este material está descrita
en la patente estadounidense 3.130.007.

5 Antes de ser agregado sobre la papilla, el ta-
miz molecular es previamente cambiado de ión con una
solución de cloruro amónico hasta que el 95 % del so-
dio ha sido sustituido por iones amonio.

10 La papilla obtenida después de la adición del
tamiz molecular se agita durante 10 minutos mientras
se mantiene la temperatura entre 25° y 30°C. A con-
tinuación se saca la papilla del mezclador y se colo-
ca en una vasija de vidrio. Entonces se agita la papi-
15 lla dentro de la vasija y se calienta a 85°C, mante-
niéndose a esta temperatura durante 1 hora. Después
del periodo de digestión, se seca la papilla a 150°C
durante un periodo de 16 horas. El material seco se
machaca y se tamiza hasta 40-20 mallas y el material
20 machacado se utiliza en diversas reacciones de trans-
formación de hidrocarburos, tales como craqueo, hidro-
craqueo e isomerización.

EJEMPLO II

25 Se emplean 2500 partes de un sol de sílice que
contiene 5 % en peso de SiO₂. El sol contiene alrede-
dor de 30 partes por millón de Na₂O, basado en el SiO₂



1 y el tamaño de las esférulas es de 8 milimicras. El sol se ajusta a un pH de 3,3 con ácido clorhídrico.

5 Se prepara una solución separada que contiene cloruro básico de aluminio ($Al_2(OH)_5Cl$) equivalente al 5 % de Al_2O_3 en seco. Se agregan 500 partes de esta solución al 5 % sobre el sol de sílice. La mezcla se agita durante 3 minutos para producir un sol transparente y estable y para permitir que el aluminio se oriente sobre la sílice. La cantidad de hidróxido de aluminio es suficiente para dar un grado de recubrimiento de la sílice del 80 %.

15 Se añade una solución al 5 % de bicarbonato amónico, a un pH del 7,6, realizando la precipitación de la sílice recubierta de hidróxido de aluminio. El precipitado se lava y se seca. A continuación se mezclan 40 partes del producto seco con 100 partes de agua destilada y se muelen para formar una papilla clara.

20 Sobre esta papilla se añaden 40 partes de un tamiz molecular identificado como Linde 13-Y, siendo su composición la descrita en el Ejemplo I. La papilla se agita entonces durante 10 minutos mientras se mantiene la temperatura entre 25° y $35^{\circ}C$. A continuación se saca la papilla y se coloca en otra vasija donde se agita y calienta a $85^{\circ}C$ y se mantiene a esta temperatura durante más de 1 hora. Después del periodo de

25



1 digestión, se seca la papilla a 150°C durante 16 ho-
ras. A continuación el producto se granula, se tami-
za y se emplea como catalizador en el craqueo de pe-
tróleo.

5 De forma similar, el producto obtenido se seca
por atomización para obtener unos gránulos catalíti-
cos macroesferoidales.

EJEMPLO III

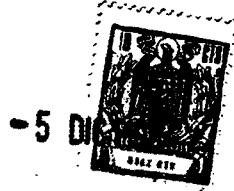
10 Se sigue el mismo procedimiento que en el Ejem-
plo II a excepción de que sobre el sol de sílice re-
vestido con alúmina se añade ácido cloroplatínico en
cantidad suficiente para proporcionar el 1 % de pla-
tino, basado en el peso de SiO_2 , en el precipitado
15 sin secar y esta combinación se agrega sobre el ta-
miz molecular, se agita, se digiere y a continuación
se seca. Después de secar y formar gránulos cilindri-
cos en la forma acostumbrada, el producto es un ca-
talizador adecuado para el hidrocraqueo de las fraccio-
nes del petróleo de elevado punto de ebullición.

20 Puede seguirse el procedimiento del Ejemplo II
con la diferencia de que el cloruro básico de aluminio
utilizado para recubrir la sílice se sustituye por
una cantidad estequiométricamente equivalente de una
solución acuosa de los compuestos metálicos indica-
dos a continuación:
25

5 DIC



- 1 cloruro de cromo
- cloruro de galio
- cloruro de indio
- cloruro de talio
- 5 cloruro de titanio
- cloruro de germanio
- cloruro de circonio
- cloruro de estaño
- cloruro de cerio
- 10 cloruro de hafnio
- cloruro de torio y
- una mezcla comercial de los cloruros de lantano,
- praseodimio, neodimio, promecio, samario, euro-
- pio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio,
- 15 tulio, iterbio y lutecio.
- En lugar de utilizar el cloruro platínico citado,
- puede ser sustituido por una cantidad estequiométrica
- mente equivalente de uno de los siguientes cloruros:
- cloruro férrico
- 20 cloruro de cobalto
- cloruro de níquel
- cloruro de rodio
- cloruro de paladio
- cloruro de rutenio
- 25 cloruro de iridio y



1

cloruro de osmio.

EJEMPLO IV

5

10

15

20

Se emplean 2500 partes de un sol de sílice conteniendo 10 % en peso de SiO_2 . El sol, que contiene esférulas con un diámetro de 150 milimicras, se ajusta a un pH de 4,0 con ácido nítrico. En una operación independiente, se cambia de ión un tamiz molecular Linde 10X para extraer el sodio y sustituirlo por amoníaco procedente de una solución de nitrato amónico. El Linde 10X y su preparación están descritos en la patente estadounidense 2.882.244. Después de secar y calentar a 400°C , se añaden 200 partes de este tamiz molecular con rápida agitación sobre la solución de sílice coloidal preparada antes. Se añade a la papilla una cantidad suficiente de solución al 10 % de bicarbonato amónico para realizar la precipitación del sol de sílice y su gelificación. El gel así formado se divide en dos porciones, una de cuyas mitades se seca a 225°C y la otra se seca por atomización para producir partículas microesféricas. Los catalizadores así producidos son eficaces para uso en reacciones de hidrocrqueo, craqueo, síntesis de alquilaminas y reacciones de isomerización.

EJEMPLO V

25

Se sigue el procedimiento del Ejemplo IV a ex-



1 cepción de que se emplea un tamiz molecular con una
 apertura de 4 Å. El tamiz molecular en este caso no
 solamente es cambiado de ión para eliminar el 95 %
5 de sodio y sustituirlo por amonio sino que después
 es cambiado de ión de nuevo para sustituir el 45 %
 de ión amonio por una mezcla de tierras raras en for-
 ma de cloruros. El catalizador así producido es efi-
 caz para reacciones catalíticas que implican isomeri-
 zación, craqueo y síntesis de aminas a partir de al-
10 coholes y amoniaco.

EJEMPLO VI

 Se sigue el procedimiento del Ejemplo V a excep-
 ción de que en lugar de utilizar el tamiz molecular
 con una apertura de 4 Å se emplea un tamiz molecular
15 del tipo de mordenita. Además, en este caso el tamiz
 molecular es sometido a una operación de cambio de
 ión para eliminar el metal alcalino y sustituirlo por
 amonio y éste a su vez es parcialmente cambiado de
 forma que en efecto se ha eliminado el 95 % del metal
20 alcalino sustituyéndolo por amonio y finalmente se
 ha eliminado el 50 % de este amonio y se ha sustituf
 do por manganeso. El catalizador así producido es efi-
 caz en reacciones de deshidrogenación, isomerización,
 craqueo, síntesis de alquilaminas a partir de alcoho-
25 les y amoniaco y síntesis de aminas a partir de ole-



1

finas y amoniaco.

EJEMPLO VII

5

Se sigue el procedimiento del Ejemplo I a excepción de que el tamiz molecular es procesado todavía más después de la sustitución del amonio de forma que el propio amonio es reemplazado hasta un 4 % por platino procedente de ácido cloroplátinico. Este catalizador es eficaz para reacciones de deshidrogenación, hidrogenación, hidroisomerización, hidroformación e hidrocraqueo.

10

15

También pueden prepararse catalizadores útiles sustituyendo el platino en el párrafo anterior por porcentajes iguales, mayores o menores de los siguientes materiales, individualmente o en forma de mezclas (deben emplearse sales adecuadas de manera que sean solubles en agua): plata, cobre, aluminio, hidrógeno, cinc, estroncio, cobalto, oro, potasio, níquel, cadmio, mercurio, litio, magnesio, manganeso, hierro, escandio, titanio, vanadio, cromo, circonio, niobio, molibdeno, wolframio, rutenio, rodio, paladio, tántalo, renio, osmio o iridio.

20

En resumen, la Patente de Invención que solicita, recaerá sobre las siguientes:

25

27



1

- REIVINDICACIONES -

1.- Un método de preparación de una estructura catalítica aglomerada compuesta de partículas esféricas de sílice, siendo dichas partículas de un tamaño prácticamente uniforme y teniendo un diámetro medio comprendido entre 4 y 500 milimicras e interdispersadas con dichas partículas de sílice, unas partículas de tamiz molecular con unos diámetros específicos de poros comprendidos entre 0,3 y 1,5 milimicras, teniendo dicho tamiz molecular propiedades de cambio de ión, presentando la estructura catalítica por lo menos dos tamaños distintos de poro, uno de ellos característico de los poros del tamiz molecular, y el otro característico de la distancia entre las partículas de sílice, caracterizándose el método porque consiste en mezclar íntimamente partículas de sílice, con un tamaño medio de partícula comprendido entre 4 y 500 milimicras con partículas de tamiz molecular con diámetros específicos de poro comprendido entre 0,3 y 1,5 milimicras y con propiedades cambiadoras de ión, calentar la mezcla a una temperatura comprendida entre 300 y 1000°C para unir dichas partículas, y secar para formar la estructura catalítica aglomerada y compuesta.

2.- El método de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular ha sido cambiado de ión para --



1 reemplazar los iones de metal alcalino antes de la operación de mezcla y calefacción.

3.- El método de la reivindicación 1, en el que el tamiz molecular es cambiado de ión después de la operación de secado para reemplazar los iones de metal alcalino.

4.- El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla se realiza en presencia de agua.

5.- El método de la reivindicación 1, en el que las partículas de sílice son de tamaño sustancialmente uniforme y tienen un diámetro medio comprendido entre 4 y 500 milimicras y tienen un revestimiento superficial parcial de un óxido de metal seleccionado entre el grupo formado por aluminio, cromo, magnesio, galio, indio, talio, titanio, germanio, circonio, estaño, cerio, hafnio, torio, lantano, praseodimio, neodimio, promecio, samario, europio, gadolinio, terbio, -- disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio y -- mezclas de los mismos.

6.- El método de la reivindicación 1, en el que las partículas de sílice son de tamaño sustancialmente uniforme y tienen un diámetro medio comprendido entre 4 y 500 milimicras y tienen un revestimiento superficial parcial de un óxido de un metal seleccionado entre el grupo formado por aluminio, cromo, magnesio,



1 galio, indio, talio, titanio, germanio, circonio, es
 taño, cerio, hafnio, torio, lantano, praseodimio, --
 neodimio, promecio, samario, europio, gadolinio, ter
 bio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lute
 cio y mezclas de los mismos, estando también provis
 5 tas las partículas revestidas con otro revestimiento,
 como máximo completo, de un metal catalítico seleccio
 nado entre el grupo formado por hierro, cobalto, ní
 quel, platino, rodio, paladio, rutenio, iridio osmio
 y sus mezclas.

7.- El método de la reivindicación 2, en el
 que las partículas de tamiz molecular contienen un ca
 tión seleccionado entre el grupo formado por plata, -
 cobre, aluminio, hidrógeno, cinc, estroncio, cobalto,
 oro, potasio, níquel, amonio, cadmio, mercurio, litio,
 15 magnesio, manganeso, hierro, escandio, titanio, vana
 dio, cromo, circonio, niobio, molibdeno, tungsteno, -
 rutenio, rodio, paladio, tántalo, renio, osmio, iri
 dio y platino.

8.- Se reivindica por último, como objeto -
 sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que
 se solicita: "UN METODO DE PREPARACION DE UNA ESTRUC
 TURA CATALITICA AGLOMERADA COMPUESTA DE PARTICULAS ES
 FERICAS DE SILICE".

Todo conforme queda descrito y reivindicado



1 en la presente memoria descriptiva, que consta de --
treinta y siete páginas mecanografiadas.

Madrid, 5 de diciembre de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

5

10

15

20

25