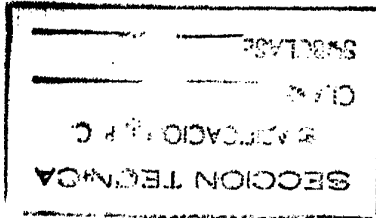
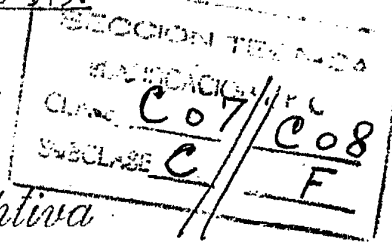


366312



PATENTE DE INVENCION

Ref: PC 975.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparaci3n de catali-
zadores de oxiclora3n".

=====

Solicitante

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINT-GOBAIN, entidad
francesa, residente en 67, Boulevard du Chateau,
92-Neuilly-sur-Seine, Francia.

=====

La presente invenci3n se refiere a catalizado-
res destinados a la oxidaci3n del 3cido clorh3drico
con ox3geno molecular, en lecho fluido o en lecho mo-
vil, mas especialmente con el fin de fabricar hidro-
carburos clorados.

5.



- Se sabe que la reacción de oxidación del ácido clorhídrico con oxígeno molecular o sus mezclas con gases inertes, tales como el aire, llamada reacción Deacon, conduce a la obtención de cloro, pudiendo ser catalizada esta reacción
5. por una gran variedad de catalizadores entre los cuales los mas frecuéntemente citados están constituídos por compuestos de metales de valencia variable, que pueden por otra parte estar aleados con compuestos de otros metales, depositados sobre soportes muy diversos.
10. Se sabe igualmente que esta reacción permite, por simple admisión de hidrocarburos diversos en el medio reaccional, la obtención de una gama extensa de hidrocarburos clorados cuyas aplicaciones son importantes y están relacionadas con dominios variados o sirven como productos intermedios en
15. la fabricación de ciertos polímeros orgánicos clorados.
- Sin embargo, durante la puesta a punto de los catalizadores utilizados para obtener simplemente el cloro por la reacción Deacon, no se debe tener en cuenta mas que la exotermicidad de esta reacción y debe tratarse como consecuencia de obtener la mayor actividad posible, a una temperatura
20. tan baja como sea posible, no es mas necesario igualmente para las reacciones mas complejas que se producen cuando estan presentes hidrocarburos, los cuales se llaman habitualmente reacciones de oxiclорación.
25. En el caso de estas reacciones, en efecto es inevitable, con el fin de obtener principalmente tal o cual hidrocarburo particular, o tal o cual mezcla de un grupo de hidrocarburos clorados, actuar no sólomente sobre las proporciones y la naturaleza de los diferentes constituyentes del medio reaccional, sino también sobre las temperaturas de reac-
- 30.



ción, las cuales dependen evidentemente del hidrocarburo a clorar original, y por tanto actuar sobre la naturaleza de los catalizadores susceptibles de ser activos a estas temperaturas, así como sobre otros factores como los tiempos de contacto y el tipo del lecho catalítico, fluido, móvil o fijo.

5. Además, es inevitable que estas reacciones produzcan ciertos derivados clorados mas o menos indeseables, así como una cierta degradación por oxidación de los hidrocarburos a tratar, la cual se traduce por la formación de gas carbónico, de cualquier forma sin valor, siendo tanto mas acentuada esta degradación cuanto la temperatura es mas elevada.

10. Si se añade, para terminar, que los catalizadores capaces de orientar las reacciones elegidas deben además presentar otras cualidades, tales como la estabilidad química con el tiempo, la cual es generalmente comprometida por el aumento de la volatilidad de ciertos constituyentes en función de las temperaturas de funcionamiento, y la resistencia a las causas mecánicas de degradación particularmente importante a considerar en lecho fluido o móvil, es fácil de comprender que las soluciones ya propuestas se refieren a una gran diversidad en las fórmulas y los procesos de preparación de catalizadores, sin que, por otra parte, muy a menudo estas fórmulas y estos procesos de preparación corresponden de forma suficientemente precisa a tales o cuales reacciones de oxiclорación consideradas, ni que los resultados alcanzados sean tan buenos como podrían serlo.

15. De forma general, el cobre ha sido desde hace mucho tiempo y frecuentemente recomendado principalmente en forma de su cloruro, al cual pueden añadirse compuestos de otros



metales que tiene por fin, por ejemplo, disminuir su volatilidad bastante sensible, de obtener mezclas mas fusibles o modificar sus propiedades catalíticas. Con estos fines se ha recomendado, como ejemplos entre muchos otros, añadir

5. compuestos de metales alcalinos, alcalino-térreos y metales de tierras raras.

Los soportes de otra parte se han estudiado, y mientras que las actuaciones propias de los soportes de los catalizadores antiguos destinados a la reacción de Deacon no valía la pena de ser consideradas, ensayos mas recientes

10. han mostrado la gran importancia de estas acciones sobre los resultados obtenidos en la oxiclорación de los hidrocarburos. De este modo, por ejemplo, estos ensayos han mostrado la fuerte tendencia de los soportes con gran superficie específica, como los geles silicosos o la alúmina activa, a

15. promover las reacciones de oxidación de los hidrocarburos, señalados precedentemente. También en muchas realizaciones industriales se ha vuelto al empleo de soportes de catalizadores de oxiclорación constituidos por materias naturales

20. como las arcillas y la tierra de diatomeas, que tienen propiedades generales bastante satisfactorias, aunque su poca solubilidad y la falta de regularidad de su naturaleza íntima constituyen inferioridades con relación a ciertos productos sintéticos. Esta tendencia al empleo de productos naturales como soportes está particularmente definida en los

25. procesos en lecho fluido o móvil.

Sin embargo, la aptitud a la fluidización de estos productos, la cual juega un papel esencial, no es de las mejores, y se encontraba sobre todo en productos artificiales, reuniendo este término general de aptitud a la fluidi-

30.



- zación propiedades tan diversas como una buena conductividad del calor por los granos, una forma casi esférica de estos granos, superficies duras y lisas que entrañan una gran resistencia a la abrasión y una textura que entraña
5. una buena resistencia mecánica, sin que por esto la porosidad deseada no esté presente.

- Estos procedimientos en lecho fluido o móvil han constituido el objeto de un gran número de trabajos y son particularmente interesantes cuando se busca una diversidad
10. en los productos obtenidos y una variación a voluntad en esta diversidad, porque entonces la temperatura de reacción mucho mejor definida es un parámetro entre muchos otros, cuya fijación a un valor determinado contribuye a la obtención del resultado deseado; por ejemplo, la fijación de esta
15. temperatura a un valor relativamente elevado permite más fácilmente la obtención de hidrocarburos sobreclorados, sin entrañar por tanto una fuerte destrucción por oxidación de los hidrocarburos tratados.

- De este modo en dos solicitudes recientes de patente,
20. hechas el 19 de mayo de 1.967 y que llevan los números PV 106.969 y PV 106.971, y tituladas cada una "Obtention simultanés de dichloro-1,2 éthane trichloro-1,1,2 éthane, tétrachloro-1,1,2,2 éthane et pentachlorétane en lit fluide", la Solicitante describe procesos de oxiclорación, bien del etileno solo, bien mezclado en diferentes proporciones a cloruro de vinilo, al cual puede por otra parte añadirse dicloro-
25. -1,2 etano, estando constituidos los catalizadores empleados por mezclas de cloruro de cobre y cloruro de potasio, con la presencia eventual de cloruros de los metales de las tierras
30. raras, depositados sobre soportes como granos de atapulguita



o microesferillas de sílice. Las temperaturas de reacción estan, en estas solicitudes, previstas entre 280/300°C y 370°C y, en estos intervalos de temperaturas, los catalizadores utilizados se han revelado ya satisfactorios y empleables en escala industrial.

5. No obstante, como se ha indicado precedentemente, la resistencia a la abrasión de los catalizadores, y su actividad dirigida en el sentido deseado sin por ello aumentar la oxidación de los hidrocarburos, son puntos capitales que son susceptibles de perfeccionamientos; la presente invención
10. tiene por objeto, a título de productos industriales nuevos, tales catalizadores destinados al empleo en lecho fluido o movil cuyas características estan mejoradas, estando constituidos sus soportes, de superficie específica comprendida
15. entre 40 y 400 m²/g, de partículas esferoidales formadas principalmente de sílice hidratada y que contienen al menos otro constituyente tomado entre los compuestos de los metales de los grupos IIa, IIIa y IVa de peso atómico inferior a 178, pudiendo estar presente alúmina, estando formada la
20. parte catalíticamente activa de estos catalizadores por una mezcla de cloruro de cobre y de al menos un cloruro tomado del grupo de los cloruros alcalinos y alcalino-térreos, pudiendo estar eventualmente presentes cloruros de los metales del grupo de las tierras raras.
25. De una forma mas particular, los soportes de estos catalizadores tienen contenidos referidos en óxidos de los constituyentes distintos de la sílice, que llegan hasta el 35 %, y preferentemente estan comprendidos entre 15 y 30 % del peso de estos soportes, teniendo las partes catalíticamente
30. activas pesos referidos a los metales, comprendidos



entre 2 y 15 %, y preferentemente entre 5 y 10 % del peso total del catalizador.

5. La presente invención tiene igualmente por objeto los procedimientos de fabricación de estos catalizadores así como sus aplicaciones, principalmente a las reacciones de oxiclорación en lecho fluido o móvil, y más particularmente a la oxiclорación del etileno, del etano y de sus productos derivados clorados.

10. La solicitante ha descubierto en efecto que la presencia de compuestos de los metales de los grupos IIa, IIIa y IVa en las partículas esferoidales cuyo constituyente principal es la sílice hidratada, con el empleo combinado sobre estos soportes de una parte catalíticamente activa en la composición de la cual entran cloruros de cobre, cloruros de
15. metales alcalinos y alcalino-térreo y eventualmente cloruros de los metales de las tierras raras, disminuye considerablemente la tendencia a la degradación por oxidación de los hidrocarburos, permitiendo a la vez trabajar a temperaturas tales que se alcance una proporción notable de hidrocarburos
20. sobreclorados. De esta manera, se pueden beneficiar en los lechos fluidos excelentes propiedades mecánicas bien conocidas de las partículas esferoidales formadas a partir de gel de sílice, mejorando a la vez considerablemente los resultados obtenidos en las reacciones catalizadas.

25. Se sabe que las partículas esferoidales de hidróxidos, y en particular las que contienen la sílice hidratada, han constituido el objeto de numerosas investigaciones referentes a sus procesos de fabricación y a sus propiedades. Mas particularmente, la solicitante ha descrito en una solicitud de
30. patente anterior, depositada el 4 de julio de 1.967 bajo el

22 ABR. 1968



- Nº PV 112.982 y titulada "Particules sphéroïdales d'hydroxydes", así como en una adición a esta solicitud depositada el 1º de marzo de 1.968, bajo el Nº PV 142.059, un proceso de fabricación de tales partículas por mezcla y amasado de sales y suspensiones de hidróxidos y la evolución posible de estas partículas hacia estructuras y porosidades que pueden ser interesantes; algunas de estas partículas de hidróxidos, tras adición de compuestos de metales de los grupos IIa, IIIa y IVa, y algunas otras que contienen magnesia y cuya estructura ha evolucionado hacia la de los minerales fosilizados, los cuales están descritos en la adición citada precedentemente, convienen especialmente como soportes de los catalizadores de oxiclорación que constituyen el objeto de la presente invención.
- 5.
- 10.
15. En los 6 primeros ejemplos siguientes están citados, a título ilustrativo los resultados más característicos de ensayos de oxiclорación del etileno sobre catalizadores obtenidos según la presente invención, y en los ejemplos 7, 8 y 9, a título comparativo, los resultados dados por catalizadores clásicos precedentemente recomendados.
20. Las condiciones de los ensayos de estos 9 ejemplos se han fijado de manera uniforme siguiente, a fin de que los resultados sean comparables.
25. El reactor empleado, cuya temperatura se mantiene a 340°C, está constituido por un tubo vertical de vidrio duro, cuyo diámetro interior es de 2 cm, en el cual se coloca una altura de catalizador a ensayar, medida en reposo, de 7,5 cm, estando fijado el diámetro medio de los granos del catalizador en 80 micras para todos los ensayos. La fluidización del catalizador se obtiene por una corriente gaseosa constituida
- 30.



- por una mezcla de etileno de gas clorhídrico y de aire, estando fijado el caudal de etileno en 8 l/h, medido a presión y a temperatura normales, siendo la relación molecular de HCl/C₂H₄ igual a 2,25 y la relación molecular de O₂/C₂H₄ igual a 0,70, lo que corresponde a un tiempo de contacto aproximadamente de 1 segundo, A la salida del reactor, la corriente gaseosa, analizada por cromatografía, está constituida por una pequeña cantidad de etileno no transformado, por una pequeña cantidad de gas carbónico y por una mezcla de hidrocarburos clorados que comprende una mayor parte de dicloro-1,2 etano y cantidades menores de tricloro-1,1,2 etano y tetracloroetano simétrico. Todos los catalizadores ensayados estan fabricados por impregnación de soportes diferentes previamente preparados; por medio de soluciones acuosas de los cloruros metálicos elegidos como elementos catalíticamente activos con el fin de obtener las proporciones deseadas de estos elementos catalíticos.

- Finalmente, el ejemplo 10 se refiere a un ensayo industrial del catalizador del ejemplo 1, en las condiciones precisadas en este ejemplo 10.

- Para todos los ejemplos se indican las características y los resultados siguientes:
- Naturaleza del soporte del catalizador.
 - Naturaleza de las materias catalíticas y sus proporciones referidas a los metales, expresadas en % del peso del catalizador.
 - Superficie específica del soporte del catalizador en m²/g.
 - Pérdida por abrasión expresada en % del peso del catalizador, obtenida de forma idéntica para todos los catalizadores por ensayos separados de agitación.



- Grado de conversión global del etileno, X_g .
 - Grado de conversión del etileno en CO_2 , X_{CO_2} .
 - La selectividad Se_1 , relación del grado de conversión del etileno en dicloro-1,2 etano al grado de conversión global del etileno.
- 5.
- La selectividad Se_2 , relación del grado de conversión del etileno en tricloro-1,1,2 etano al grado de conversión global del etileno.
 - La selectividad Se_3 , relación del grado de conversión del etileno en tetracloro etano simétrico al grado de conversión global del etileno.
- 10.
- Relación φ de la suma de las cantidades producidas de tricloro-1,1,2 etano y de tetracloroetano simétrico a la suma de las cantidades producidas de dicloro-1,2 etano, de tricloro-1,1,2 etano y de tetracloroetano simétrico, expresadas molecularmente; esta relación indica por tanto la aptitud del catalizador a dar una mezcla de los hidrocarburos clorados citados, es decir el grado de no selectividad.
- 15.

20. EJEMPLO 1

Se añade a una suspensión en agua de microesferillas de hidrogel de sílice, obtenidas por coagulación de gotas de sol de sílice en un líquido no miscible en agua, y cuyo contenido en sílice contado en SiO_2 es del 10 % en peso, la cantidad deseada de nitrato de magnesio con el fin de obtener tras un amasado destinado a favorecer la impregnación, un tamizado húmedo, un secado a $110^\circ C$ y una calcinación durante 1 hora a $700^\circ C$, un soporte de catalizador que contiene 25 % en peso de magnesia MgO . Este soporte seco, de las dimensiones de granos precedentemente indicadas y cuya superficie es

25.

30.



pecífica es de 150 m²/g, está impregnado por una solución acuosa de cloruro cúprico y de cloruro potásico que contiene 350 g de Cl₂Cu y 160 g de ClK por litro, a razón de 0,6 litros de solución por Kg de soporte. Tras secado, los contenidos del catalizador en cobre y potasio son respectivamente de 8 % y de 4 % de su peso. Los resultados de los ensayos efectuados según los procesos precedentemente descrito son:

- 5.

Pérdida por abrasión...	0,8
Xg.....	.84
XCO ₂	0,4
Se ₁85,5
Se ₂	9
Se ₃	2,6
φ12

EJEMPLO 2

- 10. Se obtienen por amasado microesferillas de sol de sílice, de suspensión de alúmina y de magnesia. A continuación son envejecidas a 90°C, después calcinadas hasta que el valor de su superficie específica sea de 170 m²/g. Su composición es en peso, en estado calcinado, de 60 % de SiO₂, 20 % de Al₂O₃ y de 20 % de MgO sus dimensiones son las ya indicadas. A este soporte se añade, de forma general análoga a la descrita en el ejemplo precedente, cloruro cúprico y cloruro potásico de tal forma que el catalizador terminado contiene 10 % y 6 % de su peso de cada uno de los dos metales.
- 15.
- 20. Los resultados de los ensayos de oxiclорación efectuados son:



Pérdida por abrasión...	0,8
Xg.....	86
XCO ₂	0,4
Se ₁	86,5
Se ₂	8,8
Se ₃	3
γ	12,1

EJEMPLO 3

Al mismo soporte que el citado en el ejemplo precedente, se añaden por impregnación cantidades de cloruro cúprico, cloruro potásico y cloruro de la mezcla natural de los metales de las tierras raras tal como se encuentra en la monazita, que corresponde respectivamente a 8 %, 4 % y 4 % en peso de los metales con relación al peso del catalizador terminado..

Los resultados de los ensayos efectuados con este catalizador son:

Pérdida por abrasión..	0,8
Xg	89
XCO ₂	0,6
Se ₁	81,7
Se ₂	9,7
Se ₃	6
γ	16,1

EJEMPLO 4

Microesferillas de hidrogel de sílice en suspensión en agua, idénticas a las del ejemplo 1, se impregnan con una solución de nitrato de zirconio, después se tratan de forma general análoga a la descrita en este ejemplo, de tal forma



- que el producto terminado contenga 24 % en peso de zircona ZrO_2 y presente una superficie específica de $300 \text{ m}^2/\text{g}$; este soporte se impregna a continuación con cloruros de cobre y de potasio de tal forma que los contenidos en cobre y en potasio del catalizador terminado sean de 7 % y de 2,8 %.
- 5.

Los resultados de los ensayos efectuados con este catalizador son:

Pérdida por abrasión..	1,1
Xg	74,5
X CO_2	0,6
Se ₁	85,5
Se ₂	10,2
Se ₃	1,45
p	12

EJEMPLO 5

- Las mismas esferas de hidrogel de sílice que las del ejemplo 1, se calcinan de tal forma que su superficie específica sea de $110 \text{ m}^2/\text{g}$. Se les impregna con una solución concentrada de cloruro de berilio de tal forma que tras secado contengan aproximadamente 2,5 % en peso de Be. Por una segunda impregnación, se les añaden cloruros de cobre y de potasio de tal forma que el catalizador terminado contenga 7 % de Cu y 3 % de K.
- 10.
- 15.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Pérdida por abrasión..	1,2
Xg	80
X CO_2	0,3
Se ₁	85,2
Se ₂	10,6
Se ₃	1,3
p	12,2



EJEMPLO 6

Las mismas esferas de sílice calcinadas que las del ejemplo precedente se impregnan con una solución de cloruro de calcio, después se tratan con ácido sulfúrico diluido de tal forma que tras secado contengan 5 % de SO_4Ca . Por una segunda impregnación, se añaden cloruros de cobre y potasio de tal forma que el catalizador terminado contenga 8 % de Cu y 4 % de K.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Pérdida por abrasión..	1,1
Xg	83
X CO_2	0,5
Se ₁	86,8
Se ₂	9,2
Se ₃	1,5
ρ	11

10. Los ejemplos precedentes muestran claramente que los catalizadores según la invención permiten, según su composición, obtener diversos valores bastante elevados de la relación ρ que expresa la no selectividad, así como igualmente los diferentes valores de las relaciones Se₂ y Se₃.

15. A título comparativo, los ejemplos 7, 8 y 9 que siguen muestran que los soportes conocidos y generalmente empleados no dan catalizadores mas que de propiedades poco satisfactorias, en al menos uno de los dominios precedentemente considerados.

20. EJEMPLO 7

Microesferillas de sílice de 80 micras de diámetro medio y de 150 m²/g de superficie específica, obtenidas por

22 ABR. 1969

calcinación de microesferillas de hidrogel que sirven para preparar por impregnación de forma general ya indicada en los ejemplos precedentes, un catalizador terminado que contiene un peso de 10 % de cobre y 5 % de potasio, estando estos metales en forma de cloruros.

5.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Pérdida por abrasión..	1,1
Xg	62
XCO ₂	3
Se ₁	85,7
Se ₂	5,3
Se ₃	0,2
φ	6

La pérdida por abrasión es aceptable, pero el grado de conversión es bastante pequeño, la pérdida por oxidación es muy fuerte y la no selectividad insuficiente.

10.

EJEMPLO 8

Microesferillas constituidas de sílice y de alúmina, de 180 m²/g de superficie específica y de dimensiones ya indicadas, que sirven para preparar de forma general análoga, un catalizador que contiene en peso 8 % de cobre y 4 % de potasio puestos en forma de cloruros.

15.

Los resultados de los ensayos son los siguientes:

Pérdida por abrasión..	1
Xg	81
XCO ₂	2
Se ₁	82
Se ₂	10,1
Se ₃	2,4
φ	13

22 APR 1969

Las cifras de la pérdida por abrasión, del grado de conversión y de no selectividad son sensiblemente correctas, pero la del grado de combustión es muy elevada.

EJEMPLO 9

- 5. Arcilla natural tamizada y calcinada, de $140 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie específica y de la misma granulometría que la empleada para los catalizadores de los ejemplos precedentes, se impregna con cloruro cúprico y cloruro potásico de tal forma que el catalizador terminado contiene en peso 10 % y 5 % de estos dos metales.

Los resultados de los ensayos son los siguientes:

Pérdida por abrasión..	5
Xg	77
X _{CO2}	0,4
Se ₁	87
Se ₂	8,1
Se ₃	1,9
p	10,3

El principal defecto de este catalizador es su falta de resistencia a la abrasión.

EJEMPLO 10

- 15. El mismo catalizador que el utilizado en el ejemplo 1, se coloca en un reactor metálico de 120 mm de diámetro en tal cantidad que el lecho en reposo mide 2,05 m de altura. Este lecho se fluidiza por una mezcla de gas clorhídrico, de oxígeno y de etileno a una velocidad de 50 cm/seg., siendo la presión en el reactor de 7 bares absolutos. La relación HCl/C₂H₄ de la mezcla gaseosa es de 2,26 y la relación O₂/C₂H₄ de 0,80. La temperatura de funcionamiento es de 340°C.



Los resultados obtenidos son los siguientes:

Xg	98
X _{CO₂}	0,8
Se ₁	82
Se ₂	11,5
Se ₃	2
p	14

Este ejemplo se ha citado con el fin de mostrar que los buenos resultados, obtenidos en las condiciones de ensayo de laboratorio con los catalizadores según la presente invención, se mantienen en una marcha industrial, y que particularmente el grado de combustión no alcanza un valor excesivo.

5. Ninguno de los ejemplos citados, que ilustran la invención, se tomará como limitativo, bien de los procesos descritos de obtención de estos catalizadores, bien de su modo de utilización. De este modo los compuestos diversos deben encontrarse aleados con la sílice pueden ser aportados en cualquier momento de la preparación de estos soportes y en las formas mas diversas, y que igualmente los metales catalíticamente activos pueden añadirse bajo otras formas que la de cloruros, ya que estos últimos pueden obtenerse a continuación, bien en el transcurso de las reacciones de oxidación del gas clorhídrico, bien antes.

10. Se dirá finalmente que el ácido clorhídrico, sometido a la oxidación puede tener diferentes orígenes y ser, por ejemplo, producto in situ a partir de sus compuestos minerales.

15. Se dirá finalmente que el ácido clorhídrico, sometido a la oxidación puede tener diferentes orígenes y ser, por ejemplo, producto in situ a partir de sus compuestos minerales.

20. Se dirá finalmente que el ácido clorhídrico, sometido a la oxidación puede tener diferentes orígenes y ser, por ejemplo, producto in situ a partir de sus compuestos minerales.



- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas,
5. son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 24 de abril de 1.968, bajo el número PV.149.248, acogiéndose por lo tanto a los beneficios
10. que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES DE OXICLORACION"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- "Procedimiento para la preparación de catalizadores de oxiclорación", principalmente para la oxiclорación en lecho fluido o móvil, y mas particularmente para la oxiclорación de etileno, etano y sus derivados/^{clorados} caracterizado porque se impregnan soportes para dichos catalizadores, que
20. presentan una superficie específica comprendida entre 40 y 400 m²/g, y que estan constituidos por partículas esferoidales formadas principalmente de sílice hidratada y que contienen al menos otro constituyente tomado de los compuestos de metales de los grupos IIa, IIIa y IVa, de peso atómico
25. inferior a 178, pudiendo estar eventualmente presente la alúmina, con una mezcla de cloruro de cobre y al menos un cloruro tomado del grupo de los cloruros alcalinos y alcalino-térreos, pudiendo estar presentes eventualmente cloruros de metales del grupo de las tierras raras.
30. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-

366,312

- 19 -



1969

5. terizado porque los soportes tiene contenidos referidos en óxidos de los constituyentes distintos de la sílice, que van hasta el 35 % y preferentemente están comprendidos entre 15 y 30 % de su peso, teniendo las partes catalíticamente activas pesos referidos a los metales, comprendidos entre 2 y 15 % y preferentemente entre 5 y 10 % del peso total del catalizador.

10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los soportes de los catalizadores se forman por impregnación de microesferillas de hidrogel de sílice.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los soportes de los catalizadores se forman por impregnación de microesferillas calcinadas de hidrogel de sílice.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los soportes de los catalizadores se forman por mezcla y amasado de soles y de suspensiones de hidróxidos.

20. 6ª.- "Procedimiento para la preparación de catalizadores de oxiclорación", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid

22 ABR 1969

PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY-SAINTE-GOBAIN

J. GOMEZ ACEBO Y MOLEY
Firmado: F. Hernández Ruiz