



ESPAÑA

~~431.755~~ 431.755

U.50076 OPC

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			31-10-1974		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	30787 A/73		31-10-1973		ITALIA

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
			B01J		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES CON ELEVADA ESTABILIDAD TERMICA Y MECANICA"

71	SOLICITANTE (S)
	SNAMPROGETTI S.p.A., sociedad anónima italiana.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

72	INVENTOR (ES)
	Franco BUONOMO, Vittorio FATTORE y Bruno NOTARI

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	Don JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales con elevada estabilidad térmica y mecánica, y más particularmente para la obtención de materiales constituidos por óxidos metálicos sustancialmente libres de óxidos de silicio, susceptibles de ser utilizados como catalizadores o como soportes de catalizadores para reacciones químicas en fase heterogénea.

Es sabido que, cuando procesos químicos se basan en reacciones químicas realizadas mediante catalizadores en fase heterogénea, el catalizador sufre transformaciones irreversibles que disminuyen la eficacia del mismo y requieren la frecuente sustitución del propio catalizador. Una manera de hacer más adecuado el proceso consiste en reducir la velocidad de tales transformaciones, lo cual permite aumentar el período de empleo eficaz del catalizador.

En general, la actividad de los catalizadores en fase heterogénea aumenta al incrementarse la superficie de catalizador en contacto con los reactivos. Para esta finalidad se emplean catalizadores con elevada porosidad y área superficial o soportados sobre materiales que presenten tales características.

Sin embargo, el aumento de la porosidad y del área superficial de los soportes y/o catalizadores se consigue generalmente a expensas de sus características físicas y, por consiguiente, tales catalizadores o soportes están sometidos a un rápido deterioro durante un uso prolongado, lo cual da lugar a una reducción progresiva de la eficacia catalítica.

Particularmente, este problema se aprecia notablemente

en el caso de las reacciones realizadas en presencia de catalizador en los denominados lechos fluidos y las reacciones químicas que tienen lugar en los silenciadores de escape catalítico de los automóviles, en que el catalizador está sometido a un decaimiento más o menos rápido también debido a la abrasión originada por el impacto de los gránulos entre sí y contra las paredes, como consecuencia de las vibraciones producidas por el funcionamiento del automóvil.

Cuando estos materiales son llevados a altas temperaturas, los susodichos fenómenos resultan adicionalmente agravados: el aumento de las sollicitaciones mecánicas unidas a las térmicas provoca, por una parte, una mayor abrasión y roturas mecánicas y, por otra parte, la disminución del área superficial debido a la sinterización. En particular, este problema se produce cuando dichos materiales se emplean como soportes de catalizador en los silenciadores de escape de los automóviles para la extracción de los componentes nocivos de los gases de escape. En efecto, las temperaturas alcanzables en los silenciadores de escape catalíticos de los automóviles son muy variables y, a veces durante el funcionamiento, pueden alcanzar valores superiores a 1000°C ; en estos casos, los materiales convencionales empleados como soportes sufren transformaciones térmicas que disminuyen considerablemente las propiedades físicas de los mismos y se convierten en muy sensibles a las sollicitaciones mecánicas; además, se observa la reducción del volumen de los mismos debido a la sinterización, con la consiguiente reducción del grado de llenado del contenedor,

lo cual agrava ulteriormente los problemas de resistencia a la compresión y abrasión.

Hasta ahora se han propuesto métodos para mejorar las características superficiales, por ejemplo de la alúmina, mediante un tratamiento con compuestos de metales alcalinos, 5 alcalinotérreos o con ácido silícico o sílice coloidal, pero los resultados obtenidos no son satisfactorios.

La finalidad de la presente invención consiste por tanto en proporcionar un método para mejorar las propiedades mecánicas de materiales constituidos por óxidos 10 metálicos sustancialmente libres de óxidos de silicio mediante un tratamiento sencillo y económico.

Mediante el procedimiento según la presente invención se obtienen materiales modificados con elevada estabilidad 15 térmica y mecánica.

El procedimiento según la invención puede aplicarse para la producción de materiales utilizables como catalizadores o como soportes de catalizadores para reacciones en fase heterogénea.

Otra finalidad de la presente invención consiste en 20 proporcionar un método para la producción de gránulos de alúmina con elevadas propiedades mecánicas y térmicas, utilizables como soportes de catalizadores destinados a ser empleados en los silenciadores de escape catalíticos de automóviles para la extracción de componentes nocivos de los gases 25 de escape.

Estas y otras finalidades se consiguen, de acuerdo con la presente invención, mediante un procedimiento sencillo y

económico que consiste en tratar el material constituido por óxidos sustancialmente libres de óxidos de silicio, cuyas características mecánicas deban ser mejoradas, con un compuesto de silicio y en someter el producto así obtenido a
5 secado y a una oxidación controlada.

El procedimiento según la invención puede realizarse en fase líquida, a presión atmosférica o superior a la atmosférica, o bien en fase vapor, a presión atmosférica o superior a la atmosférica.

10 El procedimiento realizado en fase líquida y a presión atmosférica consiste en una impregnación, a temperatura ambiente, del material sólido con el compuesto de silicio como tal o en solución con otros compuestos orgánicos que presenten un punto de ebullición preferiblemente inferior
15 al del compuesto de silicio y que sean químicamente compatibles con el mismo (hidrocarburos, alcoholes, etc.), y en un calentamiento de la composición así obtenida a una temperatura comprendida entre 50 y 500°C. En particular se emplea un diluyente cuando determinadas cantidades, más o menos
20 bajas, del compuesto de silicio deban depositarse sobre el material que deba ser modificado. El procedimiento en fase vapor y a presión atmosférica se efectúa mediante introducción del compuesto de silicio elegido en una corriente de gas inerte y alimentación de esta mezcla sobre el mate-
25 rial sólido a temperaturas comprendidas entre la temperatura de ebullición del compuesto de silicio y 500°C, preferiblemente entre 100 y 400°C.

. Un proceso preferido, cuando deban depositarse elevadas

cantidades de los compuestos de silicio, consiste en el efectuado en fase líquido-vapor y a presión superior a la atmosférica, el cual se lleva a cabo en un autoclave a presiones comprendidas entre la presión ambiente y 50 kg/cm^2 , y preferiblemente entre 10 y 30 kg/cm^2 , y a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 500°C , preferiblemente entre 100 y 400°C , durante un tiempo comprendido entre 1 y 20 horas.

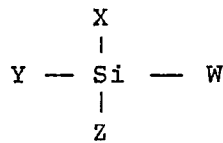
El material, tratado según cualquiera de las tres formas de realización arriba citadas del procedimiento según la invención, es sometido sucesivamente a un tratamiento térmico bajo una corriente de gas inerte, a una temperatura comprendida entre la temperatura de ebullición del compuesto de silicio y 500°C , durante un tiempo comprendido entre 1 y 5 horas; finalmente, el material es tratado con aire a temperaturas comprendidas entre 300 y 600°C durante un tiempo comprendido entre 2 y 10 horas.

El tratamiento térmico bajo una atmósfera de gas inerte permite la extracción, mediante carbonización o pirólisis, de la mayor parte del material orgánico que queda vinculado al soporte y, por tanto, el subsiguiente tratamiento con aire no da lugar a recalentamientos locales que producirían modificaciones nocivas del producto obtenido. Preferiblemente, el aire empleado se mezcla con un gas inerte, tal como nitrógeno, a fin de controlar la temperatura de oxidación.

Alternativamente, el tratamiento con nitrógeno puede ser sustituido por una lenta oxidación por aire, muy diluido por un gas inerte.

Los materiales obtenidos mediante el procedimiento según la invención presentan elevadas características mecánicas y térmicas, así como un costo de producción no superior al de los productos que no han sido tratados con el compuesto de silicio.

Los compuestos de silicio útilmente empleables de acuerdo con la invención presentan la fórmula general



10

en la que X, Y, Z y W pueden ser (-R), (-OR), (-Cl), (-Br), (-F), (-SiH₃), (-COOR), (-SiH_nCl_m), -[OSi(OR)₂]_p, OSi(CR)₃, siendo (-R) H o un radical alquilo, cicloalquilo, aromático, alquil-aromático o alquil-cicloalquilo con 1 a 30 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, CH₃, -C₂H₅, isopropilo, n-propilo, normal-butilo, isobutilo, ciclohexilo, ciclopentilo, fenilo, fenilciclohexilo o alquilfenilo, y siendo n, m y p números enteros comprendidos entre 1 y 3.

De entre los compuestos arriba citados son preferidos los ésteres del ácido ortosilícico tales como, por ejemplo, metil, propil, isopropil, isobutil y normal butil tetrasilicatos.

Los materiales que pueden ser tratados de acuerdo con el procedimiento según la invención son todos los óxidos, particularmente óxidos de aluminio, óxidos de titanio, óxidos de magnesio, óxidos de cromo, óxidos de circonio, óxidos de hierro y las mezclas de estos óxidos entre sí o con otros compuestos.

25

Los productos obtenidos mediante el procedimiento según la invención presentan características mecánicas y térmicas mucho más elevadas que las de los productos de partida y, en análisis químicos y físico-químicos, muestran estructuras y composiciones superficiales sustancialmente diferentes de las de partida. En efecto, el espectro infrarrojo cambia drásticamente y prevalecen las bandas características del enlace silicio-hidroxilo. Particularmente en el caso de alúmina tratada mediante el procedimiento según la invención, no se observaron ya las bandas a 3795 y 3735 cm^{-1} de los diferentes hidroxilos presentes en la superficie de la alúmina, pero se observó una banda a 3745 cm^{-1} característica del grupo hidroxilo ligado a la sílice.

En la siguiente descripción de ejemplos de aplicación de la presente invención se hará referencia, a título explicativo pero no limitativo de la invención, a la aplicación del procedimiento según la invención a materiales constituidos por óxidos de aluminio.

Más particularmente se hará referencia a procesos para la estabilización de γ -alúmina, la cual se emplea como soporte para catalizadores de múltiples reacciones químicas realizadas a escala industrial, y también a las alúminas estabilizadas así obtenidas que muestran, después de un calentamiento a 1200°C durante un período de 24 horas, el solo cambio de la fase γ a la fase δ . Estas alúminas, estabilizadas mediante un tratamiento durante 40 horas a 250°C y a una presión de vapor de 15 atmósferas, mantienen inalteradas su estructura cristalina, sus excepcionales características

mecánicas y térmicas y su área superficial.

Además, la γ -alúmina estabilizada de acuerdo con la invención presenta, después de un tratamiento a 1000°C durante un período de 24 horas, una reducción de volumen inferior al 2 %.

EJEMPLO 1

Se prepara una γ -Al₂O₃ esferoidal (a) de acuerdo con el procedimiento descrito en la Patente norteamericana N° 3.416.888 a nombre de la misma entidad solicitante.

10 Dicho procedimiento consiste en hacer gotear una mezcla de acetato amónico y clorohidróxidos de aluminio así como un agente gelificante apropiado en un aceite mineral mantenido a 90°C.

En el fondo de la columna se recuperan esferitas de gel que, convenientemente tratadas con NH₃ y lavadas con H₂O, 15 cristalizan en α -monohidrato. Estas esferitas, secadas y luego calcinadas, se transforman en γ -Al₂O₃.

La alúmina obtenida del modo arriba descrito se examina con respecto a su resistencia a la abrasión antes y después 20 de un tratamiento térmico a 1000 y 1100°C durante 24 horas, a la contracción de volumen y a las variaciones de área superficial después de análogo tratamiento.

La determinación de la resistencia a la abrasión se efectúa mediante empleo de un contenedor de acero, de 25 18 cc de volumen, que se llena, en un 80 %, con el material que deba examinarse.

A dicho contenedor se aplica una vibración de alta frecuencia durante 30', por medio de un aparato adecuado.

Antes del comienzo de los ensayos, la muestra que deba examinarse, mantenida en estufa a 150°C durante 2 horas, se enfría a temperatura ambiente en atmósfera anhidra y luego se pesa cuidadosamente. Al final de los ensayos de abrasión, la muestra recuperada se tamiza a través de un cedazo que separa las fracciones de gránulos, se somete a soplado con aire para eliminar el polvo adherido a las esferitas, se vuelve a secar a 150°C durante 20 horas y luego se pesa.

La resistencia a la fricción (K) es expresada como pérdida porcentual en peso de la muestra.

Los resultados obtenidos de las diversas determinaciones se indican en la Tabla 1.

EJEMPLO 2

Procediendo de acuerdo con el método del Ejemplo 1 se prepara una γ -Al₂O₃ esferoidal conteniendo un 3 % de SiO₂ (b).

El producto se obtiene mediante adición de sílice coloidal Ludox AS (Du Pont) a la mezcla de acetato amónico, clorohidróxido de aluminio y agente gelificante.

Con la muestra así obtenida se efectúan las citadas determinaciones de área superficial, contracción de volumen y abrasión después de un tratamiento térmico a 1000°C y 1100°C; los resultados de estas determinaciones se indican en la Tabla 1.

EJEMPLO 3

A una muestra de la misma γ -Al₂O₃ empleada en el Ejemplo 1 se añade Ba de la siguiente manera:

100 g de alúmina se impregnan con una solución obtenida

disolviendo 9,8 g de $Ba(NO_3)_2$ en 80 cc de H_2O .

Después de secado a $120^\circ C$ durante 12 horas y calcinación en aire a $500^\circ C$ durante 2 horas, se obtiene una $\gamma-Al_2O_3$ conteniendo un 5,2 % de Ba (c).

5 Las determinaciones efectuadas con la muestra así obtenida se indican en la Tabla 1.

EJEMPLO 4

10 Empleando siempre la misma alúmina del Ejemplo 1, se sumergen 100 g de Al_2O_3 en 200 cc de $(C_2H_5O)_4Si$ y se mantienen en contacto con el líquido durante 4 horas; al final se separa el sólido del líquido en exceso y se lo transfiere a un tubo de cuarzo introducido en un horno eléctrico; se envía una corriente de nitrógeno y el todo se calienta lentamente hasta la temperatura de ebullición del etilortosilicato (160-170°C) a fin de destilar completamente el producto no reaccionado. Luego se prosigue el tratamiento térmico hasta $500^\circ C$, interrumpiéndose entonces el flujo de nitrógeno y enviándose aire; la duración del tratamiento final es de 2 horas.

20 Se obtiene un producto con un contenido de SiO_2 igual a 6,1 % (d).

Los resultados de los tratamientos térmicos y de las otras determinaciones efectuadas con la muestra así obtenida se indican en la Tabla 1.

25 En la Tabla 1 se indican también los resultados de los ensayos de rayos X efectuados con las muestras de los Ejemplos 1, 3 y 4 a $1100^\circ C$ y $1200^\circ C$.

TABLA 1

MUES- TRA	A.S. m ² /g inicial	A.S. m ² /g		ΔV %		
		después de trata- miento		después de trata- miento		
		1000°C	1100°C	1000°C	1100°C	
5	ā	196	80	68	9	14
	b	208	88	65	6	12
	c	190	100	71	7	12
	d	200	140	136	1	4

MUES- TRA	K % inicial	K %		R X	R X	
		después de trata- miento		después de	después de	
		1000°C	1100°C	tratamiento	tratamiento	
10				1100°C	1200°C	
	a	3,2	6,1	9,3	THETA + ALPHA	ALPHA
	b	1,7	6,9	6,9	n.d.	n.d.
	c	3,2	6,4	10,5	THETA + DELTA	n.d.
15	d	0,9	2,1	2,3	DELTA	DELTA

Significando A.S. el área superficial, ΔV la contrac-
ción de volumen expresada en %, y K la resistencia de fric-
ción expresada en % de material desgastado por abrasión.

De la comparación de los datos de la Tabla 1 es posible
20 deducir que el tratamiento de una γ -Al₂O₃ con Si (OC₂H₅)₄
produce un efecto estabilizante muy superior al de los otros
métodos convencionales conocidos.

EJEMPLO 5

Se prepara una muestra de γ -alúmina esferoidal, de acuerdo

con la técnica de pelletización por plato rotatorio, del siguiente modo: γ - Al_2O_3 , reducida a polvo muy fino, se coloca en un plato rotatorio; mientras se hace girar dicho plato se pulveriza una solución acuosa conteniendo un 0,1 % de metil celulosa hidratada (Methocel) sobre dicho polvo; se forman núcleos esféricos, el tamaño de los cuales puede regularse según el tiempo de permanencia en el plato y el polvo de alúmina presente en el mismo. Una vez alcanzados los tamaños deseados se secan los esferoides de alúmina durante 24 horas a 120°C , y luego se calcinan en aire hasta 500°C (e). Las características de estas alúminas se ilustran en la Tabla 2. Una muestra de esta alúmina se sumerge en un exceso de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$; operando de acuerdo con el mismo procedimiento del Ejemplo 3 se obtiene una γ - Al_2O_3 conteniendo un 6,3 % de SiO_2 (f). También esta muestra se somete a los ensayos de sinterización, y los resultados obtenidos se indican en la Tabla 2.

EJEMPLO 6

100 g de la misma alúmina del Ejemplo 5 se introducen en un autoclave autocalefactora juntamente con 40 g de $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$. Se hace el vacío en el autoclave y se lava repetidamente con N_2 a fin de extraer todos los vestigios de O_2 , y luego se carga con N_2 a una presión de 5 kg/cm^2 . El autoclave se calienta a 200°C y esta temperatura se mantiene durante 4 horas; al final se enfría, se descarga la presión y se recupera la alúmina, la cual es sometida a un subsiguiente tratamiento térmico de 2 horas a 200°C bajo N_2 , y luego a una calcinación en aire a 500°C duran-

te 4 horas.

Las esferitas de γ - Al_2O_3 así tratadas muestran, después del análisis, un contenido de SiO_2 igual a un 10,2 % (g).

Los resultados de los ensayos de sinterización se indican en la Tabla 2.

EJEMPLO 7

La misma alúmina del Ejemplo 5 se trata con $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ en fase vapor a presión ambiente del siguiente modo: 100 g de alúmina se colocan en un tubo de cuarzo introducido en un horno de calentamiento; el tubo está conectado por su fondo a un matraz de dos cuellos que contiene 30 cc de metiltrietoxisilano, y sumergido en un baño termostático. La alúmina se calienta a 400°C bajo una corriente de nitrógeno; una vez alcanzada esta temperatura en el lecho de alúmina se lleva el baño termostático a 120°C y se envía N_2 al matraz conteniendo $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ hasta la total vaporización del compuesto de silicio.

En el tratamiento a 400°C se prosigue con aire durante 4 horas, y luego se enfría el todo.

El contenido de SiO_2 en la alúmina así tratada es igual a 8,5 % (h). Los ensayos de sinterización dan los resultados indicados en la Tabla 2.

EJEMPLO 8

100 g de la misma alúmina del Ejemplo 5 se impregnan con una solución acuosa de ácido ortosilícico obtenida del siguiente modo:

25 cc de sodio silicato (40 Bé) se mantienen en 70 cc de H_2O ; la solución se pone en contacto con una resina de

intercambio de iones (Amberlite IRC - 50 H⁺) para la total eliminación de iones Na⁺.

Después del intercambio catiónico se utiliza la solución para impregnar la alúmina. Después de secado a 120°C y de
5 calcinación en aire a 500°C durante 4 horas, se obtiene una alúmina con un contenido de SiO₂ igual a 6,5 % (i).

Los resultados de los ensayos de sinterización a los cuales se somete la muestra se indican en la Tabla 2.

EJEMPLO 9

10 Otra muestra de la misma alúmina del Ejemplo 5 se impregna con sílice coloidal Ludox SM (Du Pont) del siguiente modo:

7 g de sílice coloidal al 30 % se diluyen en 80 cc de H₂O; 100 g de alúmina se impregnan con la solución resul-
tante. Después de secado a 120°C durante 12 horas y calcina-
15 ción a 500°C en aire durante 4 horas, se obtiene una alúmina conteniendo 1,6 % de SiO₂ (1).

Los resultados de los ensayos efectuados con estas muestras se indican en la Tabla 2.

EJEMPLO 10

20 Una muestra de la misma alúmina del Ejemplo 5 se trata con SiCl₄ en fase vapor del siguiente modo: 100 g de Al₂O₃ se colocan en un tubo de cuarzo introducido en un horno eléctrico; se envía una corriente de nitrógeno y la muestra se calienta hasta 400°C; entonces se conecta el tubo a un
25 recipiente de saturación conteniendo SiCl₄, mantenido a temperatura ambiente, a través del cual fluye una corriente de nitrógeno anhidro, la cual es entonces enviada sobre la muestra de alúmina.

Después de 4 horas de tratamiento se interrumpe el flujo de nitrógeno a través del recipiente de saturación conteniendo SiCl_4 y se envía aire.

Después de una hora de tratamiento con aire se enfría el recipiente y se recupera alúmina que, en el análisis, revela un contenido de SiO_2 igual a 7,3 % (m).

La muestra así obtenida, sometida a ensayos de sinterización, da los resultados indicados en la Tabla 2.

TABLA 2

10	MUESTRA	A.S. m^2/g inicial	A.S. m^2/g después de trata- miento		ΔV % después de trata- miento	
			1000°C	1100°C	1000°C	1100°C
	e	269	124	50	13	26
	f	272	220	180	1	7
15	g	290	238	203	1	8
	h	300	211	200	2	6
	i	300	111	95	8	14
	l	295	105	69	11	20
	m	305	209	158	4	10
20	n	275	198	170	2	9

MUESTRA	K % inicial	K % después de tratamiento		
		1000°C	1100°C	
5	e	23,2	37,2	42,5
	f	3,8	6,3	6,4
	g	0,9	0,5	1,4
	h	1,8	1,7	2,8
	i	8,4	9,0	19,7
10	l	6,5	23,2	39,9
	m	3,0	5,3	15,3
	n	1,5	2,3	2,8

EJEMPLO 11

Se toma una muestra de la misma alúmina preparada de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 5, la cual se trata con $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiCl}_2$ del siguiente modo: 100 g de Al_2O_3 se colocan en un tubo de cuarzo introducido en un horno eléctrico; el tubo se conecta a una corriente de N_2 y se calienta hasta 200°C ; después de 2 horas se conecta el tubo a un recipiente de saturación conteniendo $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiCl}_2$, mantenido a 60°C , y a través del cual se hace pasar una corriente de N_2 anhidro.

Después de 4 horas de este tratamiento se interrumpe la corriente de vapor y se envía aire; la temperatura se aumenta a 500°C y el tratamiento de aire se prosigue durante 4 horas; al término se enfría y se recupera el material (n), el cual es sometido a diversos ensayos a fin de evaluar la estabilidad térmica y las características mecánicas del mismo; los

resultados de los ensayos efectuados se indican en la
Tabla 2.

EJEMPLO 12

5 Empleado γ - Al_2O_3 del Ejemplo 1 se preparan dos table-
tas apropiadas para ser examinadas por I.R.

La primera tableta se trata con etil ortosilicato en
las mismas condiciones y según el método descrito en el
Ejemplo 6: la segunda tableta se trata con sílice coloidal
Ludox S.M. (Du Pont) según el método descrito en el Ejemplo 9.
10 Las dos muestras así preparadas, después de deshidratación
bajo vacío a 450°C , son examinadas por I.R. y el espectro
obtenido queda reflejado en las Figs. 1 y 2, de los dibujos
adjuntos, en las que las abscisas se refieren a la frecuen-
cia de la radiación infrarroja expresada en cm^{-1} y las cr-
denadas se refieren a la transmisión porcentual.
15

En el primer caso (Fig. 1) se obtiene un espectro de
adsorción típico de la sílice, en el cual se observa una
banda muy clara a 3745 cm^{-1} , atribuida al grupo Si-OH,
con desaparición de las bandas a 3737 cm^{-1} y 3795 cm^{-1} y
20 una fuerte atenuación de las bandas a 3698 cm^{-1} atribuidas
al enlace Al-OH.

En el segundo caso (Fig. 2) se obtiene un espectro de
adsorción de superposición, típico de una mezcla de sílice
y alúmina, con prevalecencia de esta última.

25 EJEMPLOS 14 - 19

100 g de la misma alúmina del Ejemplo 5 se introducen
en un autoclave autocalefactora. Se hace el vacío en el
autoclave y se lava repetidamente con nitrógeno a fin de

extraer todos los vestigios de oxígeno; entonces se introducen paulatinamente las siguientes cantidades de compuestos de silicio:

Ejemplo

5	14	30 g	de dietilcloroxilano	$(C_2H_5)_2SiCl_2$
	15	17 g	de tetrametilxilano	$(CH_3)_4Si$
	16	17 g	de acetoxixilano	$H_3Si(OOCCH_3)$
	17	18 g	de metoxidixilano	$CH_3OSiH_2(SiH_3)$
	18	22 g	de trietilxilano	$(C_2H_5)_3SiH$
10	19	45 g	de polimetilsiloxano	$(CH_3)_3SiO(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$

La presión se lleva a 5 kg/cm^2 mediante nitrógeno.

El autoclave se calienta hasta 200°C durante 8 horas; al término se enfría, se descarga la presión y se recupera la alúmina, la cual es calentada en un tubo de cuarzo bajo una corriente de nitrógeno durante 4 horas a 200°C , y luego calcinada en aire a 500°C durante 4 horas.

Las características de estas alúminas modificadas se detallan en la Tabla 4, en la cual se recogen los resultados de las mediciones efectuadas después del tratamiento de envejecimiento térmico a 1100°C durante 24 horas.

A título comparativo se indica también la muestra como tal preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 (a).

EJEMPLO 20

100 g de la misma alúmina empleada en el Ejemplo 1 se sumergen en 200 cc de $(C_2H_5O)_4Si$ y se mantienen en contacto con el líquido durante una hora; al término se separa el sólido del líquido en exceso y se lo transfiere a un tubo de cuarzo introducido en un horno eléctrico; se envía

una corriente de nitrógeno y el todo se calienta hasta la temperatura de ebullición del etilortosilicato, a fin de destilar totalmente el producto no reaccionado.

Una vez finalizada la destilación del etilortosilicato, se interrumpe el flujo de nitrógeno, se envía aire y se prosigue el calentamiento mediante aumento gradual de la temperatura; cuando ésta alcanza 350°C, determinados en la alúmina, se inicia una reacción de combustión sobre los grupos orgánicos ligados a la superficie de la alúmina y sobre los productos de condensación de los mismos, por lo que la temperatura aumenta rápidamente a 900-1000°C.

La violenta combustión producida afecta negativamente las características físicas y mecánicas del producto final, según puede apreciarse de los datos de la Tabla 4.

15

TABLA 4

EJEMPLOS	Muestra inicial		Después de tratamiento a 1100°C		
	A.S. m ² /g	K %	A.S. m ² /g	K %	ΔV %
14	193	1,9	110	4,5	7
15	190	2,3	112	5,2	5
20 16	205	1,4	108	3,6	5
17	203	3,1	131	4,3	5
18	198	2,8	119	4,8	6
19	195	2,3	121	4,7	6
20	192	1,8	102	7,8	10
25 a	196	3,2	68	9,3	14

EJEMPLO 21

Empleando dos muestra de γ-alúmina, una de ellas prepa-

rada de acuerdo con el Ejemplo 1 y la otra de acuerdo con el Ejemplo 4, se efectúan tratamientos hidrotérmicos, cada vez de mayor duración, a 250°C, 300°C y 350°C. 15 g de las dos muestras se introducen en dos tubos de ensayo, los cuales se colocan en un autoclave de 0,5 l habiéndoseles añadido 10 cc de agua.

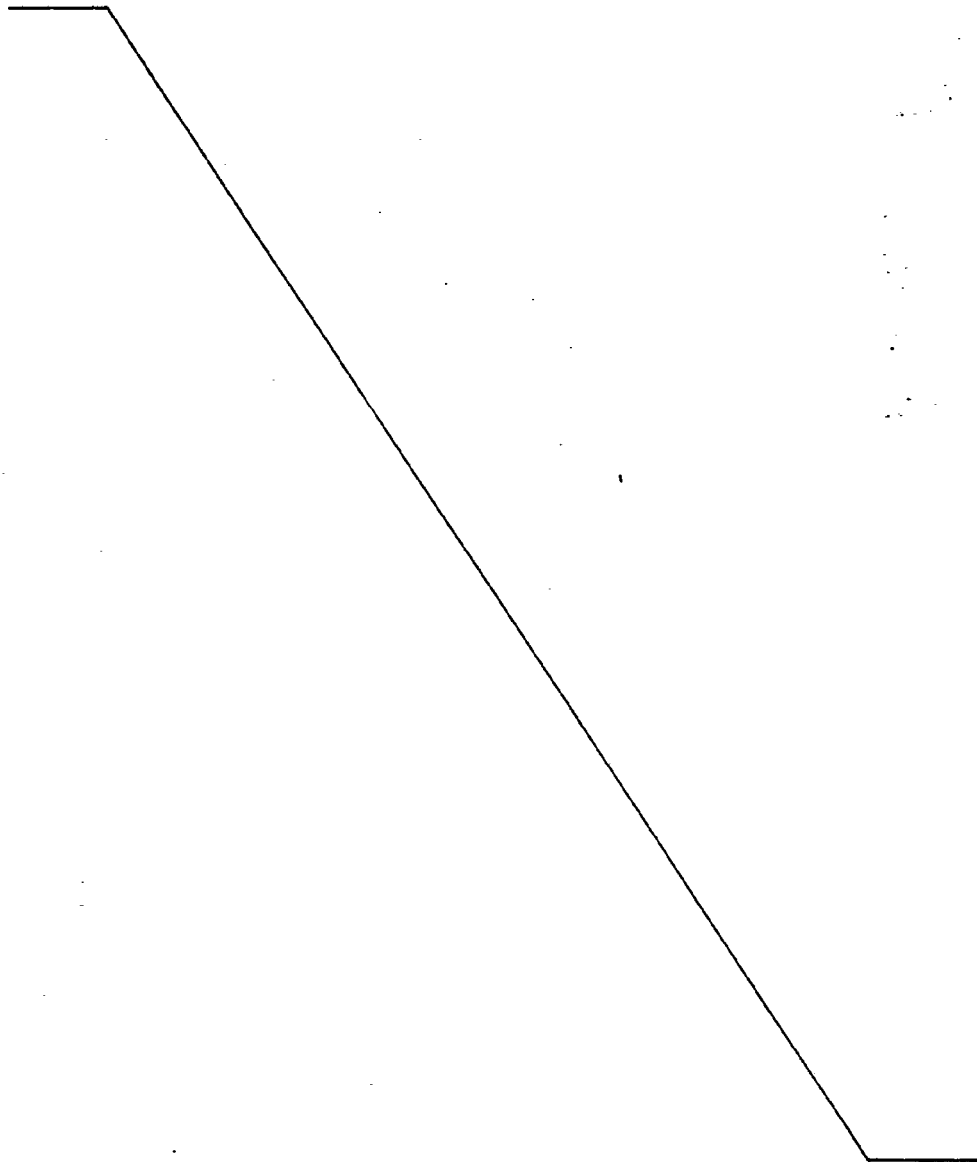
La temperatura del autoclave se lleva a la temperatura indicada (250°C, 300°C, 350°C) y la presión se regula a 15 atmósferas de vapor mediante un manómetro convenientemente conectado al autoclave, eventualmente descargando el exceso de presión a través de una válvula apropiada.

El área superficial de las muestras así tratadas durante tiempos desde 4 a 64 horas se indica en el diagrama de la Fig. 3, en el que las abscisas se refieren a la duración del tratamiento y las ordenadas al área superficial (m^2/g). Es posible apreciar que la alúmina estabilizada (curva 1) no sufre modificación alguna, en tanto que la alúmina como tal (curvas 2, 3, 4) experimenta progresivas reducciones del área superficial, lo cual significa, según resulta confirmado por los análisis de rayos X, una transformación, cada vez más elevada, de γ -alúmina en monohidratos de aluminio.

La curva 1 se refiere a los tres valores de temperatura, en tanto que la curva 2 se refiere a 350°C, la curva 3 a 300°C y la curva 4 a 250°C.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle.

También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente Nº 30787 A/73, depositada en Italia en 31 de Octubre de 1973, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

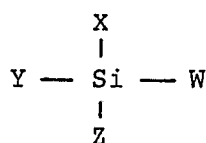


REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento para la obtención de materiales con elevada estabilidad térmica y mecánica, caracterizado porque se tratan materiales constituidos por óxidos con un compuesto de silicio y se somete el producto así obtenido a un secado y a una oxidación controlada.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque como compuesto de silicio se elige un compuesto de la fórmula general

10



en la que X, Y, Z y W pueden ser (-R), (-OR), (-Cl), (-Br), (-F), (-SiH₃), (-COOR), (-SiH_nCl_m), -[OSi(OR)₂]_p, OSi(OR)₃, siendo (-R) H o un radical alquilo, cicloalquilo, aromático, alquil-aromático o alquil-cicloalquilo con 1 a 30 átomos de carbono, tal como CH₃, -C₂H₅, isopropilo, n-propilo, normal-butilo, isobutilo, ciclohexilo, ciclo-pentilo, fenilo, fenilciclohexilo o alquilfenilo, y siendo n, m y p números enteros comprendidos entre 1 y 3.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque como compuesto de silicio se elige un alquil ortosilicato.

4^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque el tratamiento con el compuesto de silicio se efectúa en fase líquida a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 50 y 500°C

5^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindica-

ciones 1^a a 3^a, caracterizado porque el tratamiento con el compuesto de silicio se efectúa en fase vapor a presión atmosférica, haciendo fluir el compuesto de silicio en una corriente de gas inerte sobre el material que deba tratarse.

5 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque el material que deba tratarse y el compuesto de silicio se ponen en contacto a una presión comprendida entre la presión atmosférica y 50 kg/cm², y preferentemente entre 10 y 30 kg/cm², y a una
10 temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 500°C, y preferentemente entre 100 y 400°C.

7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la oxidación se efectúa en una corriente de aire a 500°C.

15 8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como material que deba tratarse se elige un óxido o una mezcla de óxidos.

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 5^a, caracterizado porque como material se elige alúmina.

20 10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, en su aplicación a la obtención de alúmina estabilizada con un contenido de silicio, expresado en átomos de silicio por Å² de superficie, comprendido entre 0,01 y 0,06, caracterizado porque la alúmina estabilizada presenta, después de un tratamiento a 1200°C, durante un período de
25 24 horas, la sola transformación de la fase γ a la fase δ , y, después de un tratamiento durante 40 horas a 250°C bajo una presión de vapor de 15 atmósferas, mantiene inal-

terada su estructura cristalina inicial, y, después de un tratamiento a 1000°C durante 24 horas, presenta una reducción de volumen inferior al 2 %.

5 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 10^a, caracterizado porque la alúmina estabilizada presenta un espectro de adsorción infrarrojo con una banda muy intensa a 3745 cm⁻¹, característica del grupo Si-OH, y bandas muy débiles o inexistentes a 3795 cm⁻¹ y 3737 cm⁻¹ correspondientes a los diferentes hidroxilos de la superficie
10 de la alúmina.

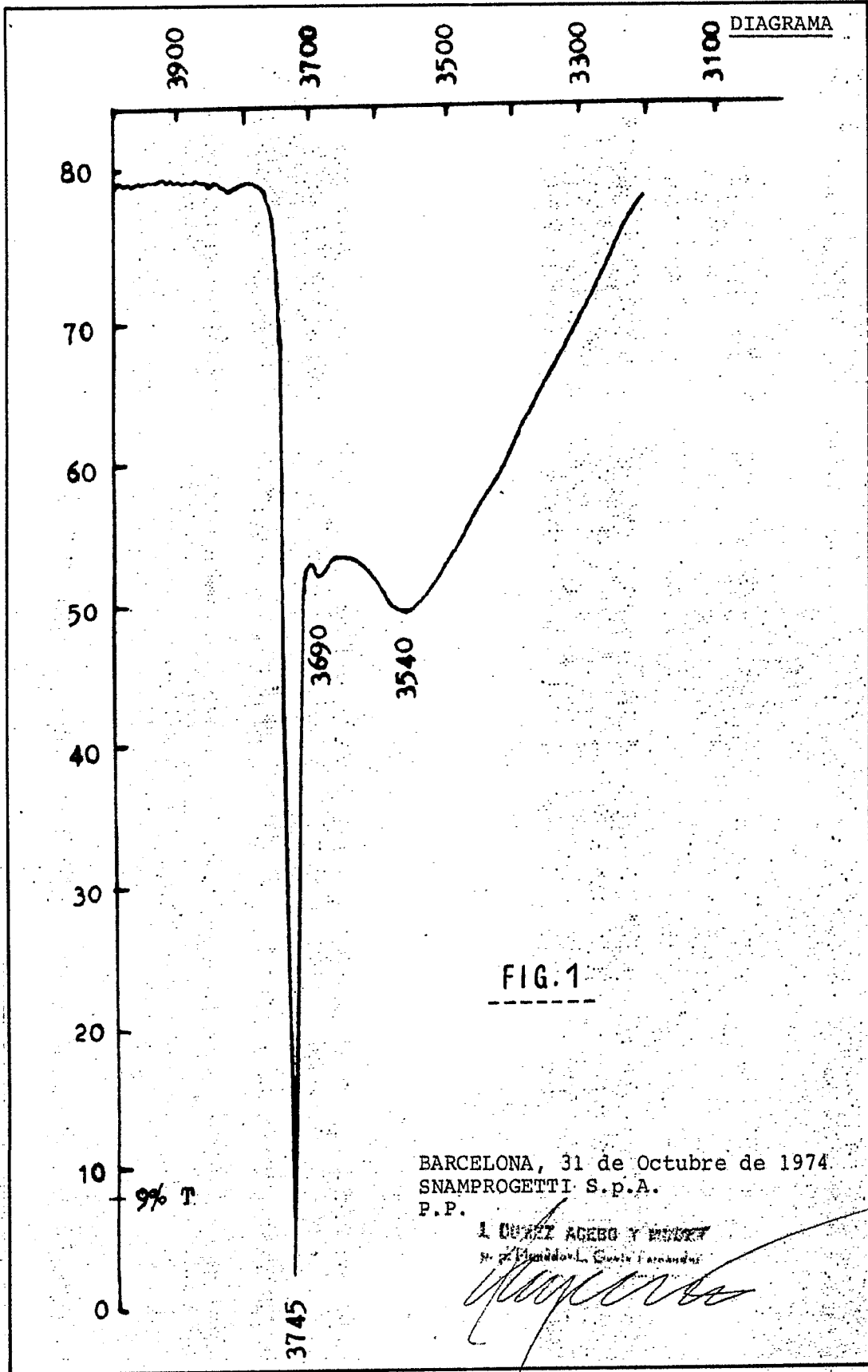
12^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES CON ELEVADA ESTABILIDAD TERMICA Y MECANICA, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de veinticuatro hojas mecanografiadas por
15 una sola cara y de tres láminas de dibujos.

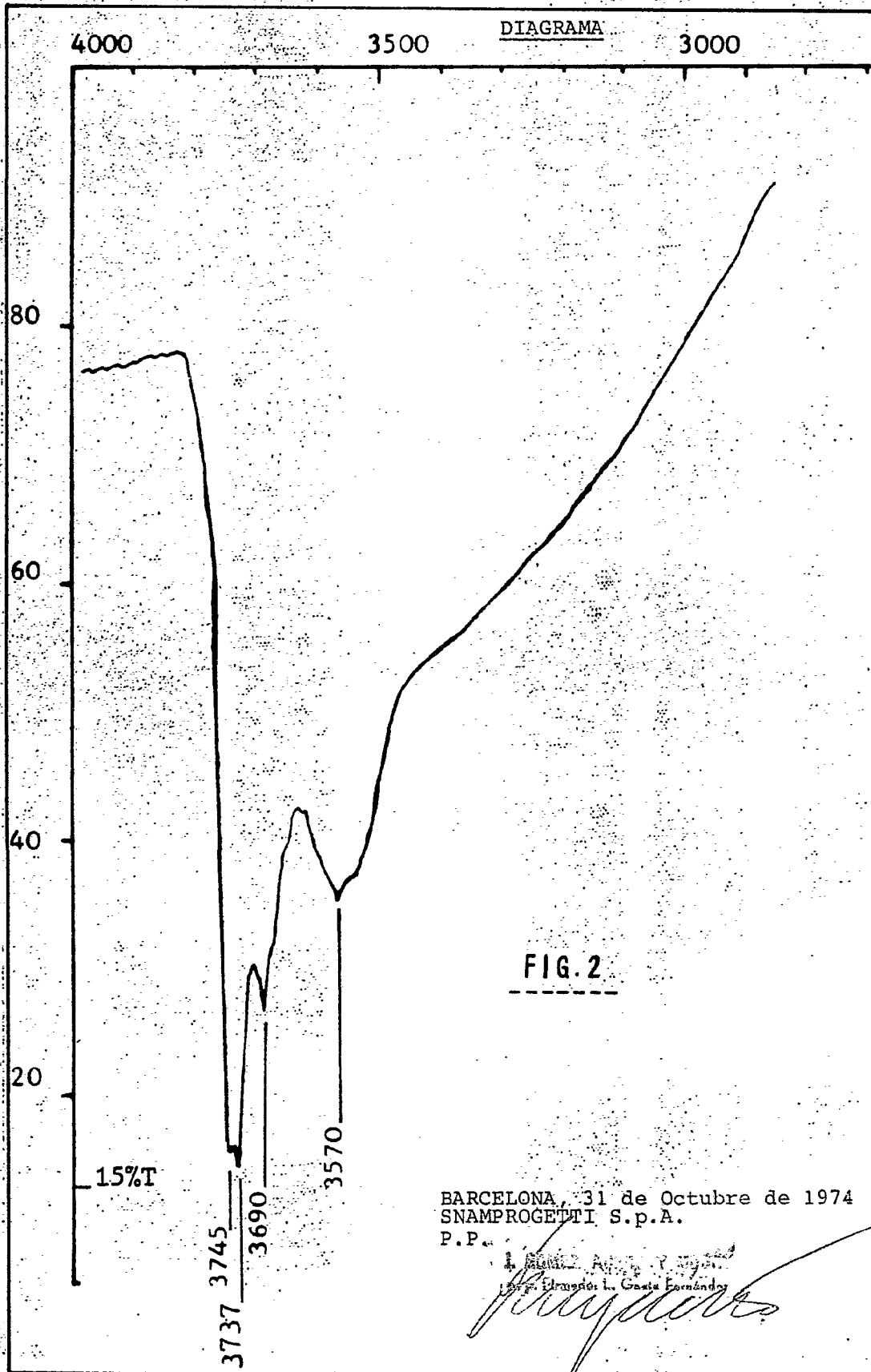
BARCELONA, 31 de Octubre de 1974.

SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

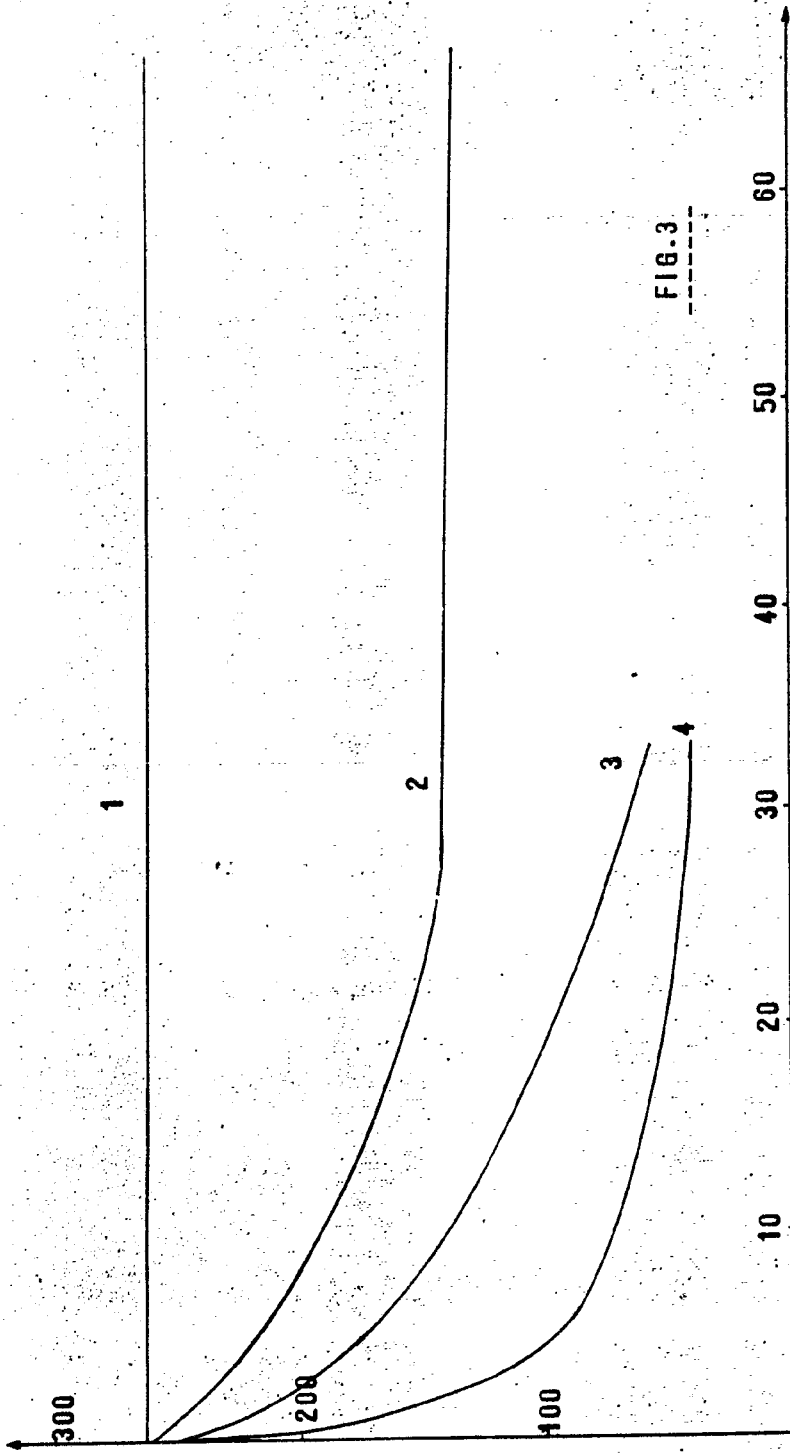
J. GÓMEZ ACEBU Y MUDEY
P. P. Firmados L. Gasia Fernández





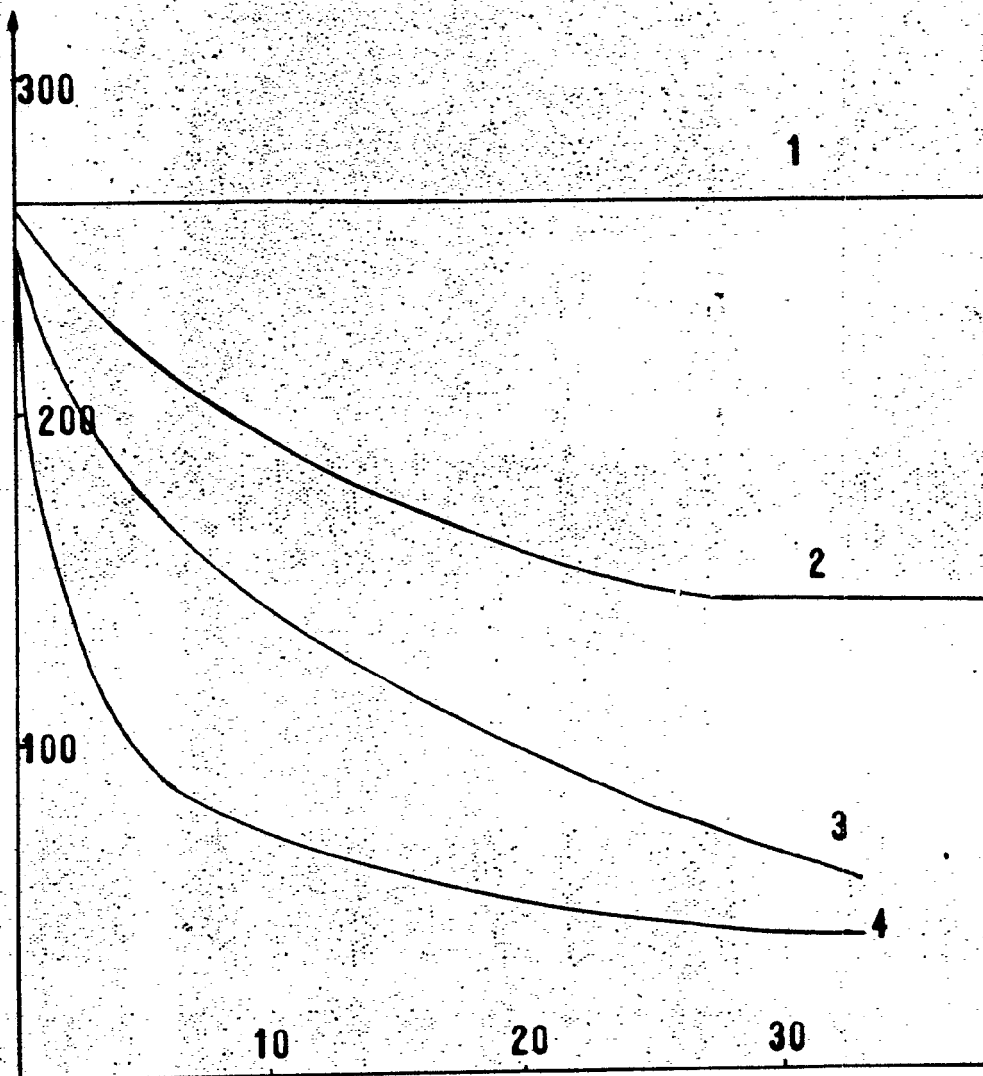


DIAGRAMA



BARCELONA, 1 de Octubre de 1974
SNAMPROGETTI S.p.A.
P.P.

[Handwritten signature]



DIAGRAMA

1

2

3

4

FIG. 3

30

40

50

60

BARCELONA, 31 de Octubre de 1974
SNAMPROGETTE S.p.A.
P.P.

[Handwritten signature]
Ingeniero de Edificación
Licenciado en Arquitectura