

40.228

CONCEDIDA

11 OCT. 1976

nº 432.828

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION

una corporación del estado de Virginia, do
miciliada en 99 Park Avenue, New York, N.Y.,
U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN XEROGEL DE
SILICE"

=====

Inventor: Orville Deacy Frampton

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
425.437 de fecha 17 Diciembre 1973.

**POOR
QUALITY**

2018 // 2015

MEMORIA DESCRIPTIVA

El uso de gel de sílice como soporte de catalizadores es bien conocido. El gel de sílice es un sistema coloidal de carácter sólido compuesto por partículas coloidales de un ácido silícico polimerizado por condensación en un estado hidratado que forma una estructura coherente. Se trata de un conjunto de pequeñas partículas impermeables, densas y toscamente esféricas (de un diámetro de unos 100 Å) en forma de compactado aleatorio más bien abierto o suelto.

5. Se considera que las partículas son esféricas dado que los geles no son cristalinos. Se cree que las esferas están unidas entre sí por puentes o nervios del mismo material. El sistema poroso del interior del agregado está formado por los espacios abiertos entre las partículas elementales y la

10. textura porosa, caracterizada por el área superficial específica, el volumen de los poros y el diámetro de los poros, depende del tamaño y de la compactación de las partículas elementales. En general existen dos formas de gel de sílice, a saber el xerogel y el aerogel. - - - - -

15.

20. Un aerogel es un gel en que la fase líquida de una disolución de ácido silícico gelificada ha sido substituida por una fase gaseosa de tal forma que se evite la contracción que tendría lugar si el gel se hubiera secado di-

- rectamente a partir de un líquido. Por ejemplo, Kistler preparó aerogeles de sílice substituyendo la mayor parte del agua del gel por alcohol, calentando el gel en un autoclave por encima de la temperatura crítica del alcohol, de modo
5. que no existieran meniscos entre las fases líquida y gaseosa, y eliminando los vapores. De esta forma, se eliminaba la fase líquida sin someter la estructura del gel a las fuerzas de compresión debidas a la tensión superficial de la intercara líquido-gas. - - - - -
10. Los xerogeles se preparan por eliminación del agua mediante evaporación a partir de una disolución acuosa y gelificada de ácido silícico. La evaporación de la fase líquida forma meniscos en los poros de la superficie del gel de modo que la tensión superficial del líquido ejerce una fuerte compresión sobre la masa del gel. El grado al
15. que puede densificarse el gel depende del equilibrio entre la compresión debida a la tensión superficial y la resistencia a la compresión debida a la estructura del gel. La compresión aumentará al disminuir los diámetros de los poros;
20. la resistencia a la compresión depende de la resistencia del gel que aumenta al aumentar la densidad de compactación y las estructuras fuertemente coalescidas. Así, los geles de alta superficie específica, constituidos por unidades finas de sílice extremadamente pequeñas y formadas a baja concentración de sílice, se contraen en gran manera y se cuartean, dando lugar a fragmentos, al secarse. - - - - -
- 25.

Buena parte de la tecnología de los geles de sílice

ce implica el problema de preparar una masa de gel resistente y dura que no se contraiga o cuartee al secarse y que sea adecuada como base de catalizador. Por otra parte, se ha desarrollado una considerable técnica de producción de geles extremadamente ligeros y friables que se rompen fácilmente, formando polvos finos, para utilizar como cargas en plásticos, caucho y similares. Este tipo de xerogel no es adecuado para soportes de catalizador en lecho fijo. - - -

5.

Otras formas sólidas de sílice incluyen el cuarzo cristalino, tridimita y cristabolita y, en general, estas formas no son adecuadas como soportes de catalizador debido, en parte, a que no son porosas. Sucede lo mismo con el opal, una forma amorfa de sílice. - - - - -

10.

La tierra de diatomeas granular es una forma, que se da en la naturaleza, de material silíceo que a veces se utiliza como soporte de catalizador debido a que tiene una estructura porosa y a que es relativamente resistente al desmenuzamiento. Sin embargo, contiene también impurezas de alúmina y hierro que pueden ser perjudiciales para muchas reacciones catalíticas. - - - - -

15.

20.

Existe una cantidad importante de literatura técnica relativa a la combinación de un tipo de tratamiento hidrotérmico de gel de sílice con su uso como soporte de catalizador. Por ejemplo, Czarny et al., Przem. Chem. 46 (4), 203-207 (1967), estudiaron el efecto de la presión de agua (un tratamiento hidrotérmico) y sugirieron el uso de estos

25.

- geles para estudiar la influencia de la estructura de los poros sobre las propiedades catalíticas. La publicación alemana Offen. 2.127.649 enseña la preparación de esferas de gel de sílice macroporoso por calentamiento de las mismas en vapor de agua y amoníaco acuoso durante 3 horas a 10 bars y se dice que el material resultante es útil para procesos catalíticos. La patente francesa 1.585.305 se refiere a un método para endurecer las superficies del gel de sílice sin degradar su actividad o alterar sus propiedades utilizando un tratamiento térmico en un vapor de alcohol inferior con 10% de su volumen como agua. Schlaffer et al., J. Phys. Chem. 69 (5), 1530-6 (1965), examinaron los cambios físicos que tienen lugar en los geles de sílice y de alúmina cuando se exponen al vapor de agua y a temperaturas de moderadas a altas y hallaron que el área superficial y el volumen de poros del gel de sílice eran menos estables al tratamiento prolongado con vapor que los de catalizadores cuarteables de sílice-alúmina. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Otra literatura técnica se refiere al aumento de la resistencia al desmenuzamiento del gel de sílice por medio de un tratamiento con vapor o con agua [véase, por ejemplo, Bodnikov et al., Zh. Prikl. Khim. 38 (10), 2157-65 (1965) y Sultanov, patente URSS 281.431]. Varios otros artículos se refieren al tratamiento con vapor de agua del gel de sílice para alterar las características de los poros. - - - - -
- 20.
- 25.

Los microporos se definen aquí como los medibles por el método BET de adsorción de nitrógeno (véase Barrett,

- The Determination of Pore Volume and Area Distributions In Porous Substances, J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951) a $P/P_0 = 0,967$ que corresponde a un diámetro de poros de 600 Å o inferior. Los macroporos se definen aquí como los demás poros que contribuyen a determinar la porosidad total. En función del volumen de los poros, el volumen total de los poros, medible por el método de Innes [Analytical Chemistry 28, No. 3 (Marzo 1956)]7, comprende el volumen de los poros debido a microporos (medibles por el método BET de adsorción de nitrógeno) más el volumen de los poros debido a los macroporos. La definición concuerda con la dada por Innes. - - - - -
- 5.
- 10.

- La Offen. alemana 2.237.015 se refiere a un catalizador de hidratación con ácido fosfórico soportado sobre un vehículo de gel de sílice tratado. El material vehículo de gel de sílice se trata con vapor de agua o con una mezcla de vapor de agua y de nitrógeno a una temperatura de 200°-350°C y, preferentemente, de 250°-300°C y a una presión de 30-1500 psig (en la presente memoria se han mantenido las unidades anglosajonas para conservar la mayor identidad posible con el texto de origen; sin embargo y en cumplimiento de lo dispuesto por la Ley española, se indican, a continuación, las siguientes equivalencias aproximadas: 1 libra = 0,453 kg; 1 pie cúbico = 28,3 l; 1 psi = 0,07 kg/cm²; °F = 32 + °C . 9/5; 1 pulgada = 25,4 mm; 1 galón = 3,79 l) para obtener un material de mayor resistencia al desmenuzamiento. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Los inventores de la presente han hallado, sin embargo, que este tratamiento hace cambiar irreversiblemente la estructura de los poros del xerogel de densidad intermedia pasando de una estructura en la cual todos los poros eran los deseables microporos a una estructura en la cual substancialmente todos los poros son macroporos. - - - - -

5.

Aunque la patente alemana enseña que el tratamiento con vapor de agua del gel de sílice aumentará su resistencia al desmenuzado, es importante observar que la resistencia al desmenuzado del gel no es, per se, transferible al catalizador. Por ejemplo, como se demuestra en el siguiente Ejemplo 1, una muestra de xerogel de sílice virgen D1, del tipo 57 tiene una resistencia media al desmenuzado de 4,7 libras con un 14% igual o inferior a 2 libras, mientras que un catalizador para olefinas, de ácido fosfórico, preparado a partir de este xerogel tiene una resistencia media al desmenuzado muy inferior, de 2 libras, con 72% igual o inferior a 2 libras. Por ello, podría esperarse que los catalizadores de gel de sílice tratados con vapor de agua e impregnados con ácido fosfórico de la Offen. alemana tuvieran una resistencia al desmenuzado de entre la resistencia al desmenuzado del gel tratado con vapor de agua por se y el mismo catalizador cuando el gel no ha sido tratado con vapor de agua, aunque no necesariamente superior a la resistencia media al desmenuzado del gel de sílice virgen. - - -

10.

15.

20.

25.

Los inventores han hallado ahora que, mediante el tratamiento con vapor de agua de xerogel de sílice por me-

5. dio de un proceso diferente de la Offen. alemana, pueda obtenerse un xerogel con una estructura de poros que contiene una proporción substancial de microporos deseables y que tiene también una mejor resistencia al desmenuzamiento y, muy sorprendentemente, la mejor resistencia al desmenuzamiento es transferible al catalizador soportado. - - - - -

10. Esta invención se refiere a la preparación de un catalizador de hidratación de olefinas compuesto por ácido fosfórico acuoso soportado sobre un xerogel de sílice parcialmente microporoso que ha sido tratado con vapor de agua bajo ciertas condiciones específicas de temperatura. - - -

15. Según la realización preferida de la presente invención, se prepara primero un xerogel de sílice parcialmente microporoso, de mejor resistencia al desmenuzamiento, y entonces se impregna con ácido fosfórico para utilizarlo como catalizador de hidratación de olefinas en fase vapor y en lecho fijo. Si bien la saturación total de los poros produce un catalizador operativo, puede ser deseable la saturación incompleta para ciertos tipos de metales de los reactores sometidos a la corrosión. Como se ha indicado anteriormente, pueden producirse xerogeles a modo de masas resistentes y duras o a modo de geles extremadamente ligeros y friables. Para el catalizador utilizado según esta invención sólo son adecuados los primeros. - - - - -

25. Según ello, el gel de sílice utilizado para preparar el catalizador según esta invención debe ser un xerogel

de sílice de densidad intermedia que sea relativamente inerte al H_3PO_4 acuoso y caracterizado por las siguientes propiedades: - - - - -

- | | | |
|-----|--|---|
| 5. | Tamaño de las partículas: | pasan a través de malla 3 y son retenidas en malla 20 y, preferentemente, retenidas en malla 12 (series de tamices normalizados U.S.) |
| 10. | Densidad en masa: | 0,38-0,48 g/cc, preferentemente 0,40-0,45 |
| 15. | Volumen de poros: | 0,80-2,2 ml/g y, preferentemente, 0,85-1,3; más del 95% de los poros son microporos que tienen un diámetro medio de los poros (determinado por el porosímetro de mercurio) de 100-200 Å |
| 20. | Area superficial BET: | 200-500 m ² /g |
| 25. | Composición química: | SiO_2 > 99% en peso (base en seco)
Fe_2O_3 0,01-0,03% en peso (base en seco)
H_2O 0,02-0,09% en peso (base en seco)
Al_2O_3 < 0,4% en peso (base en seco) |
| 30. | Resistencia al desmenuzamiento (en seco) de 50 partículas: | 2,2-5,0 libras. |

La resistencia media al desmenuzamiento del xerogel se determina con un aparato de ensayos de resistencia de

grageas Chatillon que mide la fuerza mínima necesaria para justamente desmenuzar una partícula entre placas paralelas. La resistencia media al desmenuzamiento del gel de sílice tratado con vapor de agua según esta invención, después de la impregnación con ácido fosfórico acuoso, húmedo o seco, será por lo menos doble de la de un gel impregnado de manera similar pero no tratado en el que no más de 15% de las partículas de gel tengan una resistencia al desmenuzamiento de 2 libras o inferior. - - - - -

5. El xerogel de sílice debe también ser mecánica y químicamente estable durante largas exposiciones al vapor de agua a 300°-350°C. - - - - -

10. Se hallan disponibles comercialmente xerogeles de sílice adecuados. Los ejemplos incluyen el gel de sílice de densidad intermedia (DI) de tipo 57 fabricado por la Davison Chemical Company, División de W. R. Grace & Co., Baltimore, Maryland, y el gel de sílice de densidad intermedia de malla 3-12, fabricado por Eagle Chemical Co., Mobile, Alabama.

15. El xerogel de sílice granular se coloca en un reactor que entonces se cierra estancamente respecto a la atmósfera y se purga de aire con un gas inerte, tal como nitrógeno o similar. El xerogel se expone al vapor de agua o se calienta bajo presión hasta que la temperatura de tratamiento alcanza las zonas de entrada y de salida del reactor. Puede lograrse el calentamiento por calentamiento del reactor o haciendo pasar, a través del reactor, un gas inerte calien-

20.

25.

te, en circulación, saturado opcionalmente con vapor de agua. Sin embargo, es importante que no haya presente agua líquida. - - - - -

- Una vez se han alcanzado las condiciones apropiadas de temperatura y de presión, el gel se vaporiza durante un período de tiempo que puede oscilar entre 4 y 16 horas. El vapor de agua puede utilizarse por sí mismo o puede opcionalmente diluirse con un gas inerte tal como nitrógeno o etileno. La presión total empleada será del orden de 40 psi a 1500 psi y el vapor de agua contribuirá con una presión parcial del orden de 40-225 psi y, preferentemente, de 60-130 psi. La temperatura de tratamiento es de por lo menos 135°C y debe tenerse cuidado de permitir que la temperatura alcance un nivel de 200°C o superior. Preferentemente, la temperatura es de 145°C-175°C. Cuando el xerogel se calienta a la temperatura de tratamiento desde la temperatura ambiente, el vapor de encima del xerogel se saturará preferentemente con agua hasta por lo menos 149°C. Después de ello, el xerogel se deja enfriar hasta la temperatura ambiente o se acelera la refrigeración por circulación de un gas inerte seco y frío, tal como nitrógeno, a través del gel. También es satisfactorio como gas de refrigeración el etileno. Después de que se ha enfriado el gel, el reactor se despresuriza a la presión atmosférica o por debajo de ésta. - - -

25. Alternativamente, el xerogel de sílice puede cargarse en un recipiente de presión que entonces se presuriza con un gas inerte. Entonces el xerogel se calienta mientras

- se permite la mezcla de agua, sólo en estado vapor, con el gas inerte que rodea al gel. El gas inerte se mantiene saturado con vapor de agua. Esto puede lograrse, por ejemplo, iniciando el cargado de agua líquida en el recipiente mientras se la mantiene separada y fuera del contacto con el xerogel. Entonces el reactor se cierra, se presuriza y se calienta externamente. En este caso, el agua líquida se calienta también y se hace vaporizar, saturando la camisa de gases con vapor de agua a todas las temperaturas. La cantidad de agua puede limitarse de modo que se vaporice totalmente a la temperatura de tratamiento. Al final del tratamiento, el recipiente se despresuriza a la temperatura del tratamiento y se barre con gas frío húmedo e inerte para enfriar a la temperatura ambiente sin deshidratar el xerogel ni permitir la condensación de agua líquida sobre el gel. -
- 5.
- 10.
- 15.

El xerogel resultante está caracterizado por: - -

- | | | |
|-----|--|---|
| 20. | Tamaño de las partículas: | pasan a través de malla 3 y son retenidas en malla 20 y, preferentemente, retenidas en malla 12 |
| | Densidad en masas: | 0,38-0,48 g/cc, preferentemente 0,40-0,45 g/cc |
| 25. | Volumen de los poros: | 0,80-1,3 ml/g; unos 19-100% como microporos ($\leq 600 \text{ \AA}$ diámetro) |
| | Area superficial BET: | 20-500 m ² /g |
| | Resistencia al desmenuzamiento (en seco) de 50 partículas: | 4,4-15 libras. |

Es estable mecánicamente en disoluciones acuosas y en vapor de agua a 350°C. - - - - -

5. Después del tratamiento con vapor de agua, el xerogel se impregna con el catalizador de hidratación de olefinas a base de ácido fosfórico. Esto puede lograrse cargando el xerogel en un recipiente que contiene ácido fosfórico acuoso o cargando el ácido fosfórico en un recipiente que contiene el gel, según se desee. En cualquier caso, se utiliza el suficiente ácido para cubrir el gel que se deja impregnar en el mismo durante un tiempo apropiado después del cual el ácido se deja drenar. El proceso de impregnación puede repetirse una o más veces, según se desee. Alternativamente, la disolución de H_3PO_4 puede pulverizarse en el xerogel durante cierto período de tiempo, utilizando un tamaño de gotas muy pequeño, del orden de 0,001-0,005 μm , hasta que el xerogel está saturado. El gel impregnado se seca entonces de cualquier manera adecuada, tal como por contacto con gas inerte circulante, calentado a temperatura elevada, para proporcionar el catalizador. - - - - -
- 10.
- 15.
20. El ácido fosfórico utilizado para impregnar el xerogel se emplea como disolución acuosa en la cual la concentración de ácido es del orden de 40-70% y, preferentemente, del orden de 55-60%. Se ha hallado que se requieren unas 210-250 libras de ácido al 55% para cada tres pies cúbicos de xerogel vaporizado. La temperatura de impregnación puede ser del orden de 20°C-200°C pero es preferentemente del orden de 25°C-50°C. El gel se deja usualmente impregnar en el
- 25.

ácido durante 15 minutos a 4 horas y, preferentemente, durante 30-60 minutos. Puede utilizarse un mayor tiempo, si se desea, pero es en general innecesario. El ácido líquido en exceso se deja usualmente drenar durante 0,5-2 horas. El disolvente acuoso del ácido fosfórico puede contener opcionalmente etanol y/o un pequeño porcentaje de un agente humectante, tal como polioxietileno, para facilitar el llenado de los microporos menores del gel con ácido. - - - - -

10. El secado del gel impregnado se realiza preferentemente bajo circulación de un gas adecuado, tal como nitrógeno o etileno, suministrándose calor ya sea externamente al reactor ya sea por precalentamiento del gas. Se prefiere el último proceso. La temperatura del gel debe llevarse hasta unos 150°C y mantenerse hasta que la temperatura de salida alcanza unos 120°C. Esta temperatura se mantiene entonces durante unas 0,25-5 horas y, preferentemente, unas 2 horas. 15. El secado del gel se realiza también preferentemente bajo presión. En general es adecuada una presión de 15-1500 psi, siendo especialmente deseable una presión de 600 psi. - - -

20. El catalizador soportado preparado según la presente invención se utiliza para hidratar olefinas con el fin de formar alcoholes. El catalizador puede utilizarse en cualquier proceso conocido y es particularmente útil en la conversión de monoolefinas de 2-10 átomos de carbono, tales como etileno, propileno y butileno. 25. Es particularmente útil en la hidratación de etileno a etanol y dietiléter. La reacción de hidratación comprende en general poner una mezcla

gaseosa de olefina y agua en contacto continuo con el catalizador a elevadas temperaturas y presiones. Este proceso, per se, es bien conocido en la técnica y no es necesario describirlo con mayor detalle en la presente. - - - - -

5. En el proceso preferido de hidratación de etileno, se utilizan una temperatura de reacción de 235°-350°C, preferentemente 245°-300°C, una presión de 500-1500 psig, preferentemente 900-1250 psig, una relación molar de agua a etileno de 0,4-2,0, preferentemente 0,5-0,8, y una velocidad de vapor de 5-100, preferentemente 15-35, pies cúbicos normales por minuto y por pie cúbico (PCNS/PC) de catalizador, siendo las condiciones normales de 1 atmósfera de presión y de 60°F (aprox., 16°C) de temperatura. - - - - -
- 10.

15. Las micrografías electrónicas del gel de sílice demuestran que la estructura física puede describirse como un agregado coherente de partículas elementales de forma toscamente esférica que tienen un diámetro del orden de 100 Å. La partícula elemental es una red tridimensional y regular de tetraedros de SiO₄, estando unido cada átomo de silicio a cuatro oxígenos y estando unido cada oxígeno a dos sílices. En algunos puntos, las partículas elementales pueden estar unidas conjuntamente por puentes Si-O-Si. La superficie de las partículas está cubierta por grupos hidroxilo que son los responsables de la naturaleza hidrófila del gel de sílice normal. - - - - -
- 20.
- 25.

El proceso de vaporización implica un transporte

- en fase vapor de materia que origina el crecimiento de grandes partículas elementales a expensas de las pequeñas y que origina la ampliación de los poros y la pérdida de área superficial. El transporte de material sólido durante el vaporizado origina la formación de nervios entre las partículas por deposición del material en las zonas de contacto. Sin duda esto contribuye a la mejor resistencia al desmenuzamiento del gel, a la pérdida irreversible de microporosidad y al aumento correspondiente de macroporosidad. La mayor resistencia al desmenuzamiento podría también estar relacionada con un mecanismo adicional que implica la redistribución de las partículas elementales para formar un compactado más intenso como respuesta a los esfuerzos tales como las fuerzas de Van der Waals y a los esfuerzos provocados por la contracción y a veces la desaparición de algunas de las partículas menores. El transporte de material desde una partícula elemental pequeña a una mayor es de carácter molecular. El esqueleto de gel de sílice no es afectado durante este proceso y, por ello, no cambia el volumen de los poros. El cambio no sólo origina una mayor resistencia al desmenuzamiento del gránulo seco de xerogel sino también del gránulo de xerogel impregnado con disolución de ácido fosfórico. - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- A las temperaturas inferiores y a las condiciones menos drásticas del presente procedimiento, en contraposición con el procedimiento descrito en la Offen. alemana 2.237.015, sólo aumenta una porción de los poros hasta el tamaño de macroporos (superior a 600 Å). Wicke, Kolloidzeitschrift 86, 167 (1939) halló, en estudios de gel de sí
- 25.

lice que contenía tanto microporos como macroporos, que el área superficial disponible en los macroporos es negligible en comparación con la de los microporos. - - - - -

Existe una pérdida de ácido fosfórico del cataliza

5. dor durante una operación de hidratación por un mecanismo que no es conocido. Una hipótesis es que tiene lugar una reacción entre etileno y ácido fosfórico en los poros para formar un fosfato de etilo volátil pero térmicamente inestable. Una porción de este material se volatiliza de los poros antes de la descomposición en ácido fosfórico y etileno o antes de su reacción con agua para formar alcohol y ácido fosfórico. Así, puede sacarse H_3PO_4 de los poros. La misma reacción puede tener lugar fuera de los poros, cuando la alta velocidad lineal del gas proporciona un movimiento mucho más rápido antes de que tenga lugar descomposición o reacción. El proceso prosigue hasta que el ácido sale del reactor. Se considera que la difusión del fosfato de etilo fuera de los poros es más rápida con los macroporos que con los microporos. Esto se basa en la prueba de que en la reacción en fase gaseosa sobre catalizadores porosos, Knudsen, o la circulación molecular, fija el régimen de transporte de los poros cuando son microporos (en que el trayecto libre medio entre las colisiones intermoleculares de las moléculas de gas es mayor que el diámetro de los poros) mientras que en los macroporos (en que las magnitudes del trayecto libre medio y del diámetro de los poros están invertidas) predomina la difusión ordinaria más rápida. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Las ventajas de los microporos y de los macroporos son sugeridas por Broekhoff (Chap. 1 de Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Linssen, Ed., Academic Press, Londres (1970) como sigue: - - - - -

5. "Los catalizadores trabajan por medio de la adsorción de moléculas y el área superficial disponible para esta adsorción es de la mayor importancia. Este área superficial es determinada por el área superficial de los microporos. No obstante, los macroporos juegan una función importante en el uso práctico de estas sustancias dado que las velocidades de adsorción y las velocidades de las reacciones catalíticas dependen en gran manera de la velocidad de difusión en los poros".
- 10.
15. Se comprenderá que la exposición anterior se refiere a la teoría que soporta la invención. Esta teoría se indica para facilitar la comprensión de la naturaleza de la invención pero no se desea que se entienda limitativamente. Cualesquiera que sean las razones de las ventajas obtenidas es evidente que el catalizador y los soportes de catalizador tratados según esta invención tienen características físicas substancialmente diferentes, particularmente con respecto a la distribución microporos-macroporos y a la resistencia al desmenuzado, que los materiales revelados en la Offen. alemana 2.237.015. Como se observará en la Tabla I,
20. una proporción substancial (19-100%) del volumen total de los poros del xerogel de sílice permanece en forma de microporos (diámetro medio de los poros 500 Å o inferior) cuando la vaporización se realiza según la invención, pero más del
- 25.

93% del volumen de poros es en forma de macroporos cuando se utilizan temperaturas superiores a 200°C (392°F) como lo sugiere la Offen. alemana. - - - - -

TABLA I

<u>Tratamiento con vapor</u>		<u>Presión, psi</u>		<u>Volumen de los microporos como % del volumen de los poros</u>	
<u>Temperatura °C</u>	<u>Tiempo, h</u>	<u>Total</u>	<u>Parcial H₂O</u>	<u>Volumen de los microporos cc/g</u>	<u>mo % del volumen de los poros</u>
Xerogel original DI				1,09	100
150	6	705	67	1,16	96
150	16	705	67	1,09	100
150	16	705	67	0,73	69
150	16	452	67	0,54	51
150	16	505	67	0,62	59
150	16	1014	58	0,53	50
177	16	769	134	0,20	19
205	16	615	231	0,04	3,8
205	16	614	176	0,06	5,7
205	16	881	247	0,076	7,2
260	16	1015	381	0,029	2,8
260	16	614	230	0,02	1,9
260	16	615	176	0,007	0,67

5. El efecto del tratamiento con vapor de un gel de sílice de densidad intermedia sobre la resistencia al desmenuzamiento del catalizador correspondiente de hidratación de olefinas puede verse de lo siguiente. Se impregnó con una

5. disolución al 55% de H_3PO_4 un gel de sílice DI Davison de tipo 57 (retenido en malla 6). El mismo gel se vaporizó antes de la impregnación con ácido durante 16 horas a 149°C, bajo una presión de 690 psi, utilizando nitrógeno saturado con vapor de agua. Los resultados se indican en la Tabla II.

TABLA II

<u>Trata- mien- to</u>	<u>Area su- perfi- cial BET</u> m ² /g	<u>Volumen de micro poros</u> ml/g	<u>Diámetro medio de los po- ros, Å</u>	<u>Cantidad de carga de H₃PO₄</u> lbs/pie ³	<u>Resistencia al desmenuzado</u>	
					<u>% <</u>	<u>lbs med. 2 lbs</u>
<u>Sin va- poriza- ción</u>	280	1,05	150	21,53	2	72
<u>Vapori- zado</u>	70	0,73	415	22,19	6,7	6
<u>Xerogel per se</u>	350	1,05	120	0,0	4,7	14

10. Así, se demuestra que el tratamiento con vapor del xerogel originó una partícula de catalizador grandemente reforzada con respecto al desmenuzado mecánico al tiempo que mantenía una substancial microporosidad y sin afectar apreciablemente la capacidad de adsorción de H_3PO_4 en los poros; el volu-
men total de los poros permanece substancialmente igual. -

15. Otra demostración de la mejor resistencia al desmenuzado del catalizador como resultado del tratamiento con vapor de la presente invención es la resistencia al desmenuzado después de humectación del catalizador con agua líquida. Una muestra de catalizadores preparados a partir de gel de sílice no vaporizado DI de tipo 37, con impregnación de

ácido fosfórico como se ha indicado anteriormente, presentó resistencias al desmenuzado de los siguientes valores medios:

- antes de la impregnación: 4,7 lbs
- 5. después de la impregnación y del secado: 1,5 lbs
- después de la humectación del catalizador con agua líquida: 0,5-0,7 lbs.

10. Así, humectando un catalizador ya debilitado con agua líquida se reduce drásticamente su resistencia, de modo que prácticamente resulta inutilizable en una operación en fase vapor con lecho fijo, dado que se desmenuza formando un polvo demasiado fácilmente, provocando una caída de presión prohibitivamente excesiva en el reactor de hidratación. - - - -

15. Por otra parte, catalizadores preparados de manera similar a partir de gel de sílice DI de tipo 57 que había sido vaporizado durante 16 horas a 177°C y bajo una presión de 755 psi, utilizando nitrógeno saturado con vapor de agua, presentaron resistencias al desmenuzado de los siguientes valores medios: - - - - -

- antes de la impregnación: 5,7 lbs con 10%
≤ 2 lbs
- después de la impregnación y del secado: 6,9 lbs con 4%
≤ 2 lbs
- 25. después de la humectación con agua: 5,6 lbs con 10%
≤ 2 lbs.

El tratamiento no alteró apreciablemente la actividad catalítica de hidratación de las olefinas del catalizador. Si bien este catalizador presenta menos pérdida de resistencia (resistencia al desmenuzado) al ser humectado con agua, se mantiene suficiente resistencia al desmenuzado para el uso práctico como catalizador de lecho fijo. Esto es una inmensa ventaja puesto que una condensación involuntaria de agua en el reactor durante la operación de las reacciones de hidratación de olefinas en fase vapor no destruirá el catalizador provocando una detención del sistema para substituir el catalizador. - - - - -

Puede también obtenerse un catalizador mejorado de hidratación en lecho fijo, con mejor resistencia al desmenuzado y con substancial microporosidad, sometiendo el xerogel impregnado con H_3PO_4 al proceso de vaporizado de esta invención. En esta realización de vaporizado postimpregnación, la temperatura puede ser de hasta 300°C. Sin embargo, la resistencia al desmenuzado no es tan alta como con el vaporizado previo a la impregnación con ácido y la resistencia al desmenuzado en la etapa inicial del tratamiento es muy baja dando lugar a peligro de destrucción del catalizador. - - - - -

Los Ejemplos siguientes se indican para ilustrar adicionalmente la invención pero no están destinados a limitarla. A menos que se especifique de otra forma, en toda esta memoria y reivindicaciones las partes y porcentajes lo son en peso. - - - - -

EJEMPLO 1

Se eligió para el tratamiento con vapor una muestra de 600 ml de gránulos de gel de sílice SI de tipo 57, fabricados por Davison Chemical Co., y que tienen las propiedades descritas como sigue: volumen de los poros 1,05 cc/g; área superficial 350 m²/g; diámetro medio de los poros 120 Å; densidad en masa de unas 27 lbs/pie³; retenido sobre malla 6. El gel se vertió en una camisa cilíndrica de vidrio pyrex que entonces se colocó, a su vez, en un reactor a presión de acero inoxidable. Las condiciones de trabajo previstas para el reactor a presión eran de presiones de 1000 psi y de temperaturas de 600°F (aprox., 315°C). El volumen libre con la carga de gel era de 495 ml. - - - - -

Después de colocar la camisa de vidrio cargada con gel de sílice en el reactor a presión, se cargó con pipeta un exceso de agua líquida (5,66 ml) en el reactor pero fuera de la camisa. El reactor de presión se cerró y se hermetizó y se presurizó a 450 psi (25°C) con nitrógeno procedente de un cilindro de presión a través de una válvula que entonces se cerró y se desconectó del cilindro de presión. El reactor de presión con la válvula estaba completamente sumergido en un baño de arena fluidizada precalentado a 300°F (aprox., 150°C). El gel fue rodeado así por nitrógeno y por vapor de agua, el último con una presión parcial de 67 psi. La presión total fue de 705 psi. El tratamiento se prosiguió durante 16 horas después de las cuales se sacó el reactor del baño, se alivió hasta la presión atmosférica

mientras estaba caliente y entonces se enfrió. El efecto de este tratamiento sobre las propiedades del gel se indican en la Tabla III. - - - - -

TABLA III

<u>Tratamiento</u>	<u>Volumen de los poros cc/g</u>	<u>% Microporos (≤ 600 Å dia. poros)</u>	<u>Resistencia al desmenuzamiento, lbs</u>	
			<u>Media</u>	<u>% ≤ 2 lbs</u>
Sin vaporización	1,21	100	4,7	14
Vaporizado	1,16	96	6,0	14

5. El tratamiento con vapor originó una mayor resistencia al desmenuzamiento sin descenso apreciable de la microporosidad. Sin embargo, las propiedades de los catalizadores preparados a partir del gel tratado, en comparación con el gel no tratado, demuestran un efecto aún mayor del tratamiento. - - - - -

10. Se prepararon catalizadores de hidratación de olefinas preparados a partir de los gránulos de gel de sílice DE 57 vaporizados y no vaporizados por sumersión de los mismos en H_3PO_4 acuoso al 55% durante 2 horas, drenaje durante 1 hora y entonces secado de los mismos en horno a 110-120°C durante 2 horas. Las propiedades de estos catalizadores se indican en la Tabla IV. - - - - -

15.



TABLA IV

<u>Tratamiento</u>	<u>H₂PO₄ libre lbs/pie³</u>	<u>Resistencia al desmenuzado, lbs</u>			
		<u>Seco</u>		<u>Húmedo con agua</u>	
		<u>Media</u>	<u>g ≤ 2 lbs</u>	<u>Media</u>	<u>g ≤ 2 lbs</u>
Sin vaporización	21,53	2,0	72	0,5	100
Vaporizado	21,19	9,8	4	4,5	24

- Los catalizadores procedentes del gel no vaporizado habían perdido la resistencia al desmenuzado hasta un grado prohibitivo para la operación en lecho fijo. Su tendencia al desmenuzado hasta convertirse en polvo bajo las condiciones de trabajo y el peso del lecho conducen a una excesiva caída de presión en el reactor. Además, en el caso de que tenga lugar condensación de agua durante una perturbación de las condiciones de trabajo, la resistencia al desmenuzado disminuye adicionalmente unas 0,5 libras. Por otra parte, el catalizador preparado a partir del xerogel vaporizado tuvo una mayor resistencia al desmenuzado y, además, una humectación accidental del catalizador con agua líquida no lo destruirá, dado que su resistencia media al desmenuzado en húmedo es aún de 4,5 libras. - - - - -

- Este catalizador mejorado es especialmente útil en la hidratación continua en fase vapor y lecho fijo de olefinas para formar los correspondientes alcoholes y éteres.

EJEMPLO 2

Se prepararon, como se ha descrito en el Ejemplo 1,

300 ml (262 g) de un catalizador de hidratación de olefinas según esta invención y se cargaron en un reactor encamisado de acero. El reactor se hermetizó entonces y se hizo circular, a través de la camisa, aceite caliente a 264°C para calentar el catalizador. Cuando la temperatura del lecho alcanzó 236°C, se hizo descender a través del lecho una mezcla de etileno y agua en una relación molar de agua a etileno de 0,54, a una velocidad de vapor de 29,5 PCNH/PC de catalizador y a una presión de 10.000 psig. El gas efluente reaccionado se hizo pasar a través de una válvula accionada neumáticamente que controlaba la presión de reacción y a través de la cual la presión del gas efluente se redujo a la atmosférica. - - - - -

A medida que tuvo lugar la reacción se alcanzó un estado de régimen constante en el cual las temperaturas del lecho cerca de la parte superior y de la parte inferior del lecho eran de 271°C y de 281°C, respectivamente, y la presión era de 1.000 psi. Con el fin de medir la actividad del catalizador bajo las condiciones de régimen constante, se dirigió gas efluente a través de un camino especial durante exactamente una hora para recoger datos. El gas efluente se enfrió en un condensador utilizando agua refrigerante a 20°C y una fase líquida condensada compuesta por la masa del alcohol sintetizado junto con agua. Entonces se hizo pasar gas no condensado a través de una torre de lavado en la que goteaba metanol líquido hacia la parte inferior de la columna a contracorriente respecto a la corriente de gas para lavar el etanol y el éter. Estos componentes se midieron

5. en el lavado de metanol por cromatografía gas-líquido y se recuperaron también por destilación. Se halló que el rendimiento espacio tiempo de alcohol y de éter era de 1,31 y 0,60 galones (a 20°C) por pie cúbico de catalizador y por hora, respectivamente. La conversión de etileno en etanol era de 6,43% y de etileno en éter de 3,32%. - - - - -

EJEMPLO 3

10. Se repitió la preparación del xerogel de sílice vaporizado del Ejemplo 1 excepto que el volumen de agua líquida cargada fue de 6,26 ml, la presión inicial fue de 421 psi y la temperatura del baño de arena fue de 350°F (aprox., 178°C). El tiempo fue de 16 horas. La presión parcial de vapor de agua fue en este caso de 134 psi y la presión total fue de 769 psi. El gel resultante tenía un volumen de poros de 1,05 cc/g, 19% de microporos (diámetro de poros \leq 600 Å), una resistencia media al desmenuzamiento de 5,4 libras y un 10% tenía una resistencia al desmenuzamiento de 2 libras o inferior.

20. El catalizador se preparó a partir de este gel por medio de la impregnación con ácido fosfórico según el proceso y condiciones indicados en el Ejemplo 1. El catalizador resultante tenía una resistencia media al desmenuzamiento de 6,9 libras, un 4% tenía una resistencia al desmenuzamiento \leq 2 libras y el contenido de ácido era de 22,72 libras de H_3PO_4 /pie³ de catalizador. Este catalizador mejorado es especialmente útil en la hidratación continua en fase vapor y con lecho fijo de olefinas a los correspondientes alcoholes

25.

y éteres. - - - - -

EJEMPLO 4

5. Se repitió el Ejemplo 2 utilizando el catalizador del Ejemplo 3, una relación molar de agua a etileno en la carga de 0,56, una velocidad de vapor de 28,09 PCNH/PC de catalizador, una temperatura de aceite de calentamiento de 266°C y una presión de reacción de 1.000 psi. Las temperaturas del lecho cerca de las partes superior e inferior del recipiente fueron de 261° y de 282°C, respectivamente. Los rendimientos espacio tiempo de etanol y de éter fueron de 10. 1,81 y de 0,51 galones/pie³ de catalizador/hora, respectivamente. La conversión de etileno en alcohol fue de 5,92% y la de etileno en éter fue de 2,89%. - - - - -

EJEMPLO 5

15. Un reactor de presión, aislado, de gran tamaño, se cargó con gel de sílice DI de tipo 57. El reactor se cerró y se presurizó a 600 psi y entonces se calentó con una mezcla, precalentada y que circulaba continuamente, de etileno y agua manteniendo temperaturas de lecho del orden de 20. 300°-395°F (aprox., 150°-200°C) y manteniendo la presión parcial de agua inmediatamente inferior a la saturación [a título de orientación, la temperatura de saturación debe ser 10°-30°F (aprox., 6°-17°C) inferior a la temperatura del lecho]. Después de alcanzar las condiciones finales, el 25. tratamiento se realizó durante un período de tiempo inferior

- a 16 horas. En este momento, se detuvo la alimentación de agua pero la circulación de gas prosiguió mientras la temperatura de gas se bajaba gradualmente para enfriar el lecho. Cuando el lecho se hubo enfriado a unos 50°C, el reactor se
5. despresurizó y se bombeó H_3PO_4 acuoso al 55% en el reactor hasta que el gel tratado con vapor estuvo completamente sumergido. Dos horas más tarde, se drenó el ácido y se halló que el catalizador tenía una resistencia al desmenuzado, en húmedo o en seco, de más del doble de los catalizadores preparados a partir del gel no vaporizado. Un porcentaje substancial de los poros era en forma de microporos de un diámetro de poro inferior a 600 Å. El catalizador mejorado preparado in situ de esta manera puede utilizarse en la hidratación continua en fase vapor de olefinas a los correspondientes alcoholes y éteres. - - - - -
- 10.
- 15.

EJEMPLO 6

- El catalizador de hidratación de olefinas preparado in situ en el Ejemplo 5 se utilizó en un proceso continuo en fase vapor para la hidratación de etileno en etanol y éter como sigue. Se comprimieron vapor precalentado (a
20. unos 260°C) de etileno y vapor de agua (relación molar de agua:etileno de unos 0,6) y, posteriormente, gases reciclados, a unas 900 psia y entonces se hicieron descender continuamente a través del lecho de catalizador a una velocidad de vapor próxima a 30 PCNH/PC de catalizador, haciendo que
25. el lecho se calentara hasta la temperatura de reacción y, finalmente, debido al calor de reacción, hasta una tempera-

tura final de régimen constante. La mezcla gaseosa afluyente de reacción se enfrió bajo presión y la mezcla líquida resultante se separó en un separador de alta presión. La corriente de vapor del separador se envió a un lavador de alcohol en donde el alcohol se había lavado con agua y el gas de lavado se envió a un compresor de reciclado y, después de purgar una pequeña corriente, se devolvió al reactor. La disolución de lavado se combinó con la fase líquida procedente del separador de alta presión y se alimentó en una columna de separación donde se eliminaban éter y otros componentes similares, se envió a un compresor de separación de gases, al compresor de reciclado y finalmente se recicló al reactor. - - - - -

La disolución diluida de alcohol procedente del fondo del separador de éter se concentró en una columna prerrectificadora y entonces se hidrogenó catalíticamente para convertir los grupos carbonilo subproducto en grupos alcohol y saturar los compuestos insaturados subproducto para su fácil eliminación por destilación. Los residuos de la columna prerrectificadora se reciclaron a la columna lavadora de alcohol dado que consistían esencialmente en agua. Después de la hidrogenación, el alcohol se purificó adicionalmente por destilación extractiva y se rectificó para proporcionar continuamente un producto de alcohol de alta pureza. Se añadió una disolución acuosa de H_3PO_4 al 55% al lecho en la parte superior para compensar las pérdidas de ácido del lecho. - - - - -

EJEMPLO 7

Una muestra de 600 ml de gránulos de gel de sílice de densidad intermedia y de malla 3-12 de la Eagle Chemical Co. que tenían las siguientes propiedades: - - - -

- 5. Volumen de los poros BET: 0,97 cc/g
- Area superficial BET: 326 m²/g
- Densidad en masa: 0,40 g/ml (25 lbs/pie³)

- 10. se eligió para el tratamiento con vapor utilizando el mismo aparato que el descrito en el Ejemplo 1 para el tratamiento con vapor. Las condiciones para el tratamiento con vapor fueron de 325°F (aprox., 162,78°C) durante 16 horas a 600 psig con nitrógeno saturado con vapor de agua a 300°F (aprox., 148,89°C). - - - - -

- 15. El gel tratado con vapor tenía una resistencia media al desmenuzamiento de 5,6 libras con 22% \leq 2,0 libras. Se sumergieron 350 ml (142 g) del gel tratado con vapor en H₃PO₄ acuoso al 55% durante 2 horas, se drenaron durante 1 hora y se secaron al horno a 110°C durante 2 horas. El peso final fue de 172,6 g. - - - - -

- 20. Este material tenía una resistencia al desmenuzamiento de 6,5 libras con 14% \leq 2,0 libras. En contraposición, el catalizador preparado a partir del gel no vaporizado tenía una resistencia media al desmenuzamiento inferior a 2 libras. - - - - -

Se introdujeron 300 ml del catalizador preparado a partir de este gel tratado con vapor en la reacción de hidratación de olefinas descrita en el Ejemplo 1 y se utilizaron en la hidratación continua catalítica en lecho fijo de propileno con agua a isopropanol y éter de diisopropilo por medio del mismo proceso que el descrito en el Ejemplo 1. -

Después de introducir catalizador y de hermetizar el reactor, se hizo circular aceite caliente a 202°C a través de la camisa para calentar el catalizador. Cuando la temperatura del lecho alcanzó 200°C, se hizo pasar hacia abajo a través del lecho una mezcla de propileno y agua en una relación molar de agua a propileno de 0,65, a una velocidad de vapor de 47 PCNM/PC de catalizador y a una presión de 370 psig. El gas efluente reaccionado se hizo pasar a través de una válvula accionada neumáticamente que controlaba la presión de reacción y a través de la cual la presión del gas efluente se redujo a la atmosférica. Se introdujo continuamente ácido fosfórico a su régimen de pérdida utilizando una disolución diluida añadida por la parte superior del lecho como pulverización. - - - - -

A medida que tuvo lugar la reacción, se alcanzó un estado de régimen constante en el cual la temperatura del lecho cerca de la parte superior e inferior del lecho era de 198°C y de 210°C, respectivamente, y la presión era de 370 psi. Con el fin de medir la actividad del catalizador bajo condiciones de régimen constante, se desvió gas efluente a través de un camino especial exactamente durante

- una hora para la recogida de datos. El gas efluente se enfrió en un condensador utilizando refrigerante acuoso a 20°C y una fase líquida condensada que estaba compuesta por la masa del alcohol sintetizado junto con agua. Entonces se
5. hizo pasar gas no condensado a través de una torre de lavado en la cual se goteaba metanol líquido por la columna a contracorriente con la corriente de gases para lavar el iso
10. propanol y el éter de isopropilo. Estos componentes se midieron en el lavado de metanol por cromatografía gas-líquido y se recuperaron también por destilación. Se midió el volumen de propileno efluente. Se midió también el contenido de iso
15. propanol y de éter de isopropilo de la fase acuosa condensada por análisis cromatográfico en gas, recuperándose entonces por destilación. Los resultados después de 3 horas fueron como sigue: el rendimiento espacio tiempo del alcohol isopropílico fue de 2,36 galones (a 20°C)/pie³ de catalizador/hora, respectivamente. Las conversiones de propileno en isopropanol y en éter de isopropilo fueron de 5,72 y 0,009%, respectivamente. - - - - -

20.

EJEMPLO 8

- Se utilizaron 300 ml de catalizador en lecho fijo preparado como en el Ejemplo 7 en el mismo sistema que en el Ejemplo 7 para hidratar continuamente etileno con agua en etanol y éter de diétilo. Bajo condiciones de temperatura de la parte superior y del fondo del lecho, de relación molar de etileno a agua, de velocidad de vapor y de presión de reacción de 293°C y 306°C, 0,65, 32 PCNM/PC de cataliza-
- 25.

5. dor y 1.000 psi, la conversión de etileno en etanol y en éter de dietilo fue de 5,94 y de 0,81, respectivamente, y los rendimientos de espacio tiempo del alcohol y éter fueron de 1,27 y 0,16 galones (a 20°C)/pie³ de catalizador/hora, respectivamente. - - - - -

10. Pueden realizarse varios cambios y modificaciones en los procedimientos según esta invención sin salir del espíritu y alcance de la misma. Por ejemplo, si bien el catalizador preparado según esta invención se ha descrito con respecto al uso en lecho fijo, puede también utilizarse en lecho móvil. Las distintas realizaciones reveladas aquí lo han sido sólo a título de ilustración y no están destinadas a limitar la invención. - - - - -

N O T A

15. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

20. 1.- Procedimiento para preparar un xerogel de sílice, de mejores propiedades y, especialmente, de mayor resistencia al desmenuzamiento, caracterizado porque incluye poner en contacto un xerogel de sílice con vapor de agua o una mezcla de vapor de agua y un diluyente gaseoso inerte a una presión total de 40-1500 psi (aprox., 2,8-105 kg/cm²), en la que la presión parcial del vapor de agua es de 40-225

- psi (aprox., 2,8-15,7 kg/cm²), y a una temperatura dentro del orden de 135^o-200^oC, teniendo dicho xerogel un tamaño de partícula que atraviesa la malla 3 de tamiz norteamericano y que es retenido en malla 20, una densidad en masa de
5. 0,38-0,48 g/cc, un volumen de poros de 0,80-2,2 ml/g, siendo más del 95% de los poros microporos que tienen un diámetro medio de poros del orden de 100-200 Å y un área superficial BET del orden de 200-500 m²/g, siendo la resistencia media al desmenuzamiento de 50 partículas no inferior a 2,2 libras
10. (aprox., 0,996 kg) y teniendo la siguiente composición química en función del porcentaje en peso sobre una base seca: SiO₂, superior a 99%; Fe₂O₃, 0,01-0,03%; Na₂O, 0,02-0,09%; Al₂O₃, inferior a 0,4%. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho xerogel es retenido sobre malla

15. 12. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el tiempo de contactación a dicha temperatura es de 4 a 16 horas. - - - - -

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque incluye impregnar el xerogel de sílice tratado con ácido fosfórico. - - - - -

20.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque incluye impregnar el xerogel de sílice con ácido fosfórico antes de tratar el xerogel de sílice. - - - - -

25.

6.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN XEROGEL DE SILICE". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y seis páginas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 12 DIC. 1974

P.A. H. CORELL SUÑOL

P.A. H. Corell Suñol