



10	ES	11	NUMERO	11	A 1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75.35453	20 de noviembre de 1.975	FRANCIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	ColB, B01J	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CUERPOS SILICOSOS AGLOMERADOS.		
71 SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, Avenue Montaigne, 75-PARIS (8 ^{ème}), Francia.		
72 INVENTOR (ES)		
Roland JACQUES, Ing.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO		

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de cuerpos silicosos aglomerados.

Se sabe el interés de los cuerpos silicosos especialmente de los dotados de superficies específicas notables en aplicaciones tales como la absorción y la catálisis.

Estos cuerpos pueden obtenerse según diversos métodos generales conocidos empleados corrientemente en la puesta en forma de óxidos o de hidróxidos, tales como la aglomeración por compresión o extrusión de polvos o de pequeños granos de estos óxidos o hidróxidos, o la gelificación de gotas de soles de estos óxidos o hidróxidos en líquidos poco o nada miscibles en agua.

Los cuerpos obtenidos por gelificación de gotas de soles de sílice son susceptibles de presentar propiedades superficiales convenientes y son corrientemente utilizados en los procedimientos en lechos fluidizados donde muestran una resistencia notable al desgaste por el roce; para estas aplicaciones, sus dimensiones no sobrepasan en la práctica el orden del milímetro.

Cuerpos de mayores dimensiones muy duros y que resisten al desgaste pueden igualmente obtenerse por este método de gelificación, pero en este caso presentan inconvenientes debidos al desarrollo de tensiones en el interior de estos cuerpos; estas tensiones son engendradas probablemente por variaciones demasiado rápidas en la proporción de agua del medio en el que son sumergidos estos cuerpos, lo que hace que, por ejemplo, sea muy difícil obtener catalizadores utilizables impregnándolos por soluciones de compuestos diversos como es corrientemente practicado para los cuerpos de alúmina aglomerada por ejemplo.

Los cuerpos obtenidos por aglomeración, por compresión o extrusión de geles de sílice fresca, aunque susceptibles de mostrar las propiedades superficiales que convienen a muchas de

las aplicaciones, a menudo son poco sólidos mecánicamente, lo que evidentemente contraría su empleo en muechas de sus aplicaciones; la degradación de estos cuerpos se traduce según los casos por su ruptura o por su desgaste por el roce. Diversos procedimientos ya han sido propuestos con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de estos cuerpos, en particular, es conocido añadirles a título de aglutinante arcillas, silicato de soda o sol de sílice.

Sin embargo, aunque algunos progresos hayan sido obtenidos desde el punto de vista de solidez mecánica de estos cuerpos obtenidos por aglomeración, ésta todavía no es suficiente para muchas aplicaciones.

La entidad solicitante ha descubierto un procedimiento que evita estos inconvenientes citados y que permite obtener sin necesidad de añadir ningún aglutinante, cuerpos aglomerados silicosos de grandes dimensiones y de gran resistencia mecánica y además, cuya impregnación no ocasiona en absoluto ningún deterioro.

La presente invención se refiere en efecto, a un procedimiento de preparación de cuerpos silicosos aglomerados que se caracteriza porque se calienta una composición a base de granos de hidrogel de sílice durante un espacio de tiempo inferior a aproximadamente 5 segundos en un medio cuya temperatura de entrada está comprendida entre 300 y 1000°C, de tal modo que la proporción de agua de los granos esté comprendida entre 25 y 50 % en peso y después se comprime.

Según las condiciones de preparación y de tratamiento preliminar de los hidrogel de sílice, es posible obtener una amplia gama de cuerpos silicosos de propiedades diversificadas; fuera de las condiciones que definen las característi-

cas de la operación de calentamiento que permite obtener granos de hidrogel a aglomerar cuya proporción en agua está comprendida entre 25 y 50 %, existe un gran número de parámetros cuyas variaciones permiten diversificar los cuerpos silicosos obtenidos; estos parámetros son en particular la naturaleza de los compuestos precursores de los hidrogel de sílice, las diversas formas de obtener la gelificación, las dimensiones, la repartición granulométrica y las formas de los granos de hidrogel a aglomerar, el pH de obtención o de lavado de estos granos, el tipo de prensa empleada, las modalidades de prensado y en particular las presiones desarrolladas, las naturales de los adyuvantes de prensado, de uso por lo demás corriente como los estearatos o el grafito, las dimensiones de los cuerpos silicosos a obtener se pueden presentar la forma de cilindros, tubos, anillos o esferas, así como los tratamientos ulteriores a los que se puede someter estos cuerpos.

Ha sido observado que la solidez de los cuerpos aglomerados obtenidos aumenta con el pH el cual tiene una acción por lo demás conocida sobre las superficies específicas de estos aglomerados.

Así pues, los granos de hidrogel de sílice que convienen en particular para los fines de la invención, son los obtenidos o tratados antes del calentamiento en un medio cuyo pH es superior o igual a 6. Preferentemente se utilizarán microbolas procedentes de la gelificación en un líquido no miscible en agua de gotitas de sol de sílice obtenidas por acidificación de silicato de sosa por medio de los ácidos corrientes. En este caso, se obtiene granos cuyo diámetro medido sobre granos secados, está comprendido entre 40 y 300 micrones. Sin embargo, la dimensión y la repartición de los granos no son facto

res críticos, por lo que se puede igualmente utilizar a los fines de la invención granos de hidrogeles obtenidos por trituración o tamizado de hidrogeles tomados en masa.

5 Entre los diversos parámetros que definen los granos a aglomerar, se ha puesto de manifiesto que la proporción en agua de estos era un factor crítico. De un modo general los granos de hidrogel de sílice puestos en práctica a los fines de la invención contienen inicialmente una cantidad de agua del 80 % en peso aproximadamente, por lo que es necesario afin de
10 disminuir su proporción en agua en los límites críticos de la invención, tratarlos en un medio caliente. Se ha observado que un tratamiento muy rápido en general inferior a algunos segundos en un medio caliente era preferible. Así pues, para obtener una proporción en agua comprendida entre 25 y 50 % en peso
15 cuando el tratamiento dura aproximadamente dos segundos, la temperatura de entrada del medio caliente es aproximadamente de 400°C aproximadamente. Quede bien entendido que el tiempo de estancia y la temperatura de entrada del medio caliente son factores independientes para obtener granos que tengan una proporción en agua comprendida entre 25 y 50 % en peso; habida cuenta
20 de ello, un tiempo de estancia inferior a 3 segundos para una gama de temperaturas de entrada del medio caliente de 300 y 1000°C, se prefiere a los fines de la invención.

25 De forma preferente, el calentamiento durante un tiempo muy corto de los granos de hidrogel se realiza introduciéndolos en una corriente de gas caliente obtenida por la combustión de un gas o de un líquido combustible cualquiera; este procedimiento de calentamiento es conocido y se emplea en particular para la fabricación de alúmina activa en polvo a partir de hidrato de alúmina, alúmina activa en polvo que tiene la propiedad,
30

por añadidura de agua, de hacer fraguar de forma similar a los aglutinantes hidráulicos; debe también observarse que un tratamiento similar aplicado a los hidrogel de sílice no los modifica de la misma manera como consecuencia de la naturaleza química diferente de los hidrogel de sílice que contienen grandes cantidades de agua y son aglomerados como consecuencia sin añadidura de agua. No podrían por lo demás aglomerarse si su grado de desecación fuera del mismo orden que el de la alúmina activa.

Es ventajoso, a fin de obtener la mayor resistencia posible de los cuerpos silicosos, proceder a la aglomeración de los granos de hidrogel de sílice inmediatamente después de su tratamiento térmico; sin embargo una aglomeración efectuada después de un descanso de dos días de los granos de hidrogel calentados, permite todavía obtener aglomerados sólidos. Por último debe observarse que si de forma preferente los granos de hidrogel son escurridos antes del calentamiento, es igualmente posible pulverizar una papilla de estos granos en el medio caliente a fin de evitar esta operación de escurrido, adaptando entonces las condiciones de calentamiento a la cantidad de agua suplementaria a vaporizar.

Evidentemente, es posible someter al procedimiento de aglomeración conforme a la invención granos de hidrogel de sílice que contienen proporciones minoritarias de constituyentes diversos y en particular constituyentes dotados de propiedades catalíticas, como por ejemplo óxidos divididos o compuestos químicos precursores de estos óxidos que por lo demás no cumplen misión alguna en el proceso de aglomeración; asimismo es posible añadir polvos o granos de otros constituyentes a los granos de hidrogel de sílice, que aportan propiedades suplemen-

5 tarias a los cuerpos complejos obtenidos; estos polvos o estos
granos pueden tener igualmente propiedades catalíticas, pero
también por ejemplo propiedades absorbentes como las ceolitas
sintéticas; es posible obtener así soportes complejos de catali-
zadores en los que una materia silicosa amorfa contiene elemen-
tos que pueden ser cristalizados vigilando sin embargo que la
cantidad añadida de tales elementos sea tal que no comprometa
la solidez de los cuerpos silicosos obtenidos; por último es po-
sible añadir a estos granos de hidrogeles de sílice constituyen-
tes que pueden ser eliminados a continuación, tales como el azu-
fre, grafito o carbón de madera que permiten de forma conocida
10 modificar las características de porosidad de los cuerpos aglo-
merados obtenidos.

15 Según una variante de la invención, a veces está indi-
cado someter los granos de hidrogel de sílice destinados a ser
aglomerados por compresión a lavados intercalados entre opera-
ciones de calentamiento, ello con el fin de reducir a débiles
proporciones algunos compuestos normalmente presentes en los hi-
drogeles de sílice como consecuencia de la naturaleza de sus
20 compuestos precursores, los cuales son frecuentemente silicatos
alcalinos que, gelificados por adición de ácidos, dan las sales
alcalinas correspondientes a estos ácidos, cuya presencia puede
revelarse perjudicial en algunos casos.

25 Por último, los cuerpos silicosos obtenidos según el
procedimiento de la invención y que contienen por lo demás pro-
porciones variables de compuestos químicos que proceden la mayo-
ría de las veces de los procedimientos de preparación de los ge-
les, son generalmente sometidos ulteriormente a otros tratamien-
tos conocidos como el secado, calcinación, lavado, a fin de con-
ferirles propiedades superficiales necesarias a una aplicación
30

específica.

La aglomeración de los cuerpos silicosos obtenidos por el procedimiento según la invención, se realiza por compresión. Las presiones utilizadas pueden variar entre amplios límites, sin embargo cuando se desea obtener cuerpos aglomerados que tienen resistencia al aplastamiento elevada, se empleará preferentemente presiones de aglomeración superiores a 70 bares.

Los cuerpos silicosos obtenidos por el procedimiento de la invención son utilizados en numerosos campos, en particular el de la catalisis donde pueden servir de soporte en diversos catalizadores, en cromatografía y, en general, en las aplicaciones que necesitan la puesta en práctica de cuerpos que tengan propiedades absorbentes.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

Ejemplo 1:

Se prepara una composición a base de granos de hidrogel de sílice que tienen la forma de microbolas por gelificación de un sol de sílice que tiene un pH de 9, habiendo sido obtenido este último a partir de silicato de sosa y de ácido nítrico. Medidos en estado seco, los diámetros de estas microbolas están comprendidos entre 40 y 300 μ y su superficie específica es de 250 a 300 m^2/g . Estas microbolas, no secadas, son escurridas y después enviadas a un tubo recorrido por una corriente de gas caliente que resulta de la mezcla a una corriente de aire de los gases obtenidos por combustión de propano y cuya temperatura de entrada es de 400°C; su tiempo de estancia es de 2 segundos. A la salida, la temperatura de los gases es únicamente de 200°C y las microbolas recogidas tienen una proporción en agua residual del 32 % medida por secado a 250°C.

La aglomeración de las microbolas así obtenidas es reg

lizada de la siguiente manera. Se comprime en una matriz de 27,2 mm de diámetro de una prensa hidráulica, pesos de microbolas iguales a 7 g. Según la presión ejercida se obtiene pastillas de diferentes alturas; estas pastillas son a continuación secadas y después calcinadas a 600°C. A fin de examinar la influencia de la presión de aglomeración, se han efectuado varios ensayos a presiones diferentes y después se han medido diferentes parámetros sobre las pastillas así obtenidas, estando indicado los resultados en el cuadro siguiente.

C U A D R O I

Presión empleada en bares	Altura de las pastillas realmente obtenidas en mm	Pastillas calcinadas a 600°C				
		altura mm	Diámetro mm	Resistencia media al aplastamiento en kg	Presión total cm ³ /100 g	Superficie específica m ² /g
40	20,5	19,4	24,1	8	118	200
50	19,7	18,7	idem	10,8	113	idem
60	18,5	17,5	idem	17	110	idem
70	17,5	16,5	idem	24	100	idem
80	17	16,4	idem	25	100	idem
90	16,8	16	idem	35	94,4	idem
100	15,7	15	idem	45	95	idem

La superficie específica es poco influenciada por las presiones utilizadas, variando la porosidad total un poco con la presión.

Las resistencias medias al aplastamiento obtenidas, aunque ampliamente suficientes para que los cuerpos aglomerados obtenidos sean utilizable industrialmente, aumentan con la pre-

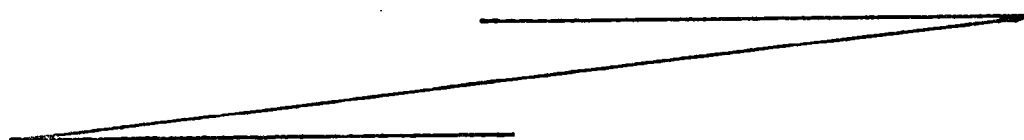
sión empleada.

Ejemplo 2:

Este ejemplo muestra la influencia de los diversos pa
rámetros del procedimiento de la invención sobre las caracterís-
5 ticas de los cuerpos aglomerados obtenidos después del secado,
lavado y calcinación a 600°C.

Los ensayos han sido realizados sobre cuerpos aglome-
rados obtenidos por medio de una máquina de comprimir mecánica
equipada de tres punzones de 9 mm de diámetro a una presión de
10 70 bares. Los granos sometidos a la aglomeración son, o bien
granos obtenidos por trituración de gel de sílice tomado en masa
después de la reacción de silicato de sosa y de ácido nítrico, o
bien microbolas de características diversas desde el punto de
vista de pH y repartición granulométrica. El tratamiento térmi-
15 co de estos granos obtenidos por trituración o de estas microbo-
las se realiza por medio del mismo aparato que produce una co-
rriente de gases calientes como la mencionada en el ejemplo ante-
rior. La proporción en agua residual medida por secado a 250°C
de los granos después del tratamiento térmico, es hecha variable
20 según el ensayo considerado regulando la temperatura de entrada
de los gases calientes así como regulando la admisión de los gra-
nos. La aglomeración se realiza añadiendo a los granos un 1 %
en peso de estearato de calcio como adyuvante. Los cuerpos aglo-
merados obtenidos son a continuación secados a 100°C, lavados en
25 una corriente de agua y calcinados a 600°C.

El cuadro II siguiente resume las condiciones de los
ensayos y los resultados obtenidos.



C U A D R O II

Nº ensayos	Características de los Granos iniciales		Tiempo de estancia en segundos	Tª de entrada de los gases calientes	agua residual de los granos calentados % en peso	Resistencia mecánica al aplastamiento en kg	Características de los cuerpos aglomerados obtenidos después del secado, lavado y calcinación a 600°C	
	pH	forma					Superficie específica m ² /g	Volumen poroso total cm ³ /100 g
1	8	microbolas	2	400	37	10	300	55
2	id.	id.	id.	400	42	8	300	55
3	id.	gel tritura da y tamizada	id.	400	42	8	320	56
4	id.	id.	id.	400	45	6	350	55
5	id.	microbolas	id.	700	20	a g l o m e r a c i ó n d i f í c i l		
6	id.	id.	id.	400	30	9	300	55
7	id.	id.	id.	350	57	n o a g l o m e r a b l e e x u d a c i ó n d e a g u a		
8	id.	id.	id.	400	31	11	290	55
9	id.	id.	id.	400	42	10	300	55
10	7	id.	id.	400	40	6	500	55
11	5	id.	id.	400	37	a g l o m e r a c i ó n d i f í c i l		

CUADRO II

Nº ensayos	Características de los granos iniciales			Tiempo de estancia en segundos	Tº de entrada de los gases calientes	agua dual (granos) lentos en per
	pH	forma	granulometría			
1	8	microbolas	20/150 μ \emptyset medio 80 μ	2	400	3
2	id.	id.	40/300 μ \emptyset medio 150 μ	id.	400	4
3	id.	gel. triturada y tamizada	40/150 μ \emptyset medio 100 μ	id.	400	4
4	id.	id.	40/300 μ \emptyset medio 180 μ	id.	400	4
5	id.	microbolas	20/150 μ \emptyset medio 80 μ	id.	700	2
6	id.	id.	id.	id.	400	3
7	id.	id.	id.	id.	350	5
8	id.	id.	id.	id.	400	3
9	id.	id.	id.	id.	400	4
10	7	id.	id.	id.	400	4
11	5	id.	id.	id.	400	3

a en	agua resi dual de los granos ca- lentados % en peso	Características de los cuerpos aglomerados obtenidos después del secado, lavado y calcinación a 600°C		
		Resistencia mecá nica al aplasta- miento en kg	Superficie especí fica m ² /g	Volumen poroso total cm ³ /100 g
	37	10	300	55
	42	8	300	55
	42	8	320	56
	45	6	350	55
	20	a g l o m e r a c i ó n d i f i c i l		
	30	9	300	55
	57	no aglomerable exudación de agua		
	31	11	290	55
	42	10	300	55
	40	6	500	55
	37	a g l o m e r a c i ó n d i f i c i l		

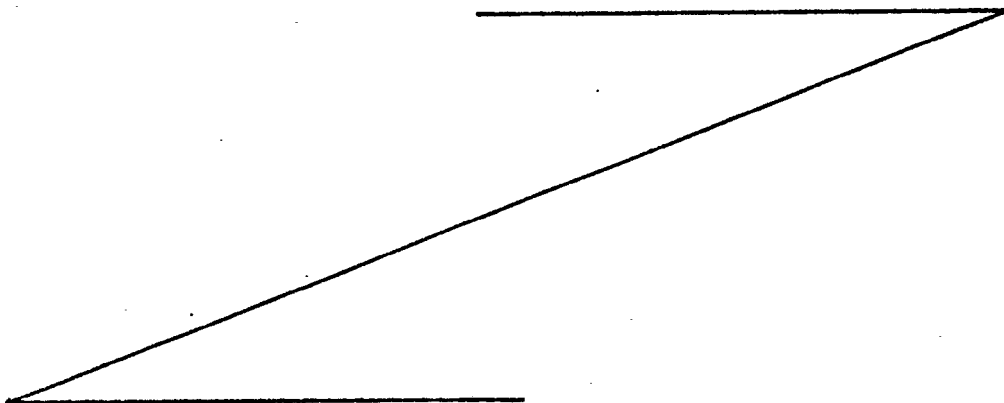
De estos ensayos se pone claramente de manifiesto que el pH y el porcentaje en peso de agua residual de los granos aglomerados (que está ligado directamente al tiempo y a la temperatura de tratamiento) son parámetros cuyo valor es crítico para obtener buenas características de los cuerpos aglomerados.

Ejemplo 3:

Este ejemplo establecido con un fin comparativo, pone de manifiesto la importancia de la rapidez (algunos segundos) del tratamiento térmico de los granos de hidrogel.

Se lleva en estufa a 150°C microbolas de gel de sílice idénticas a las del ensayo nº 1 del ejemplo 2 de modo que su proporción en agua residual sea de 37 % lo que solicita algunos minutos. A continuación se aglomera estas bolas en las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo 2 añadiendo un 1 % en peso de estearato de calcio. Los cuerpos silicosos aglomerados obtenidos después del secado, lavado y calcinación a 600°C, son muy quebradizos.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1º.- Procedimiento de preparación de cuerpos silico-
sos aglomerados, caracterizados porque se calienta una composi-
ción a base de granos de hidrogel de sílice durante un espacio
de tiempo inferior a 5 segundos a una temperatura de entrada
comprendida entre 300 y 1000°C, de modo que la proporción en
agua de los granos esté comprendida entre 25 y 50 %, y después
se comprime.

10 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque los granos de hidrogel de sílice han sido obte-
nidos o tratados antes del calentamiento en un medio cuyo pH
es superior e igual a 6.

15 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, ca-
racterizado porque los granos de hidrogel de sílice son micro-
bolas obtenidas por gelificación de gotitas de sol de sílice en
un líquido poco o nada miscible en agua.

4º.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, ca-
racterizado porque los granos de hidrogel de sílice son obteni-
dos por trituración de hidrogeles de sílice tomados en masa.

20 5º.- Procedimiento de preparación de cuerpos silico-
sos aglomerados, tal y como queda sustancialmente descrito en
la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

25 Madrid

RHONE-POULENC INDUSTRIES

