



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	471.729	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	17-7-77	

PATENTE DE INVENCION

Concedida el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
77/07961	18-7-77	Holanda
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 01 B	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CATALIZADORES DEL TIPO DE OXIDO DE CROMO SOPORTADO"		
(71) SOLICITANTE (S)	(2913 ES)	
STAMICARBON B.V.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
P.O. Box 10, Geleen, Holanda		
(72) INVENTOR (ES)	Joseph Johannes Franciscus SCHOLTEN, Abraham VAN MONTFOORT, Lambertus Johannes Maria Augustinus VAN DE LEEUW y Hubertina Wilhelmina Maria BOOT-LEMMENS	
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE	(P.- 69.467)	
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una sílice porosa pura que es particularmente adecuada como soporte de catalizador, y a la preparación de catalizadores del tipo de óxido de cromo soportado, depositando un compuesto de cromo sobre tal sílice y calentando luego la combinación en una atmósfera no reductora.

La preparación de sílice se efectúa principalmente por dos métodos. Según un método, la sílice se prepara convirtiendo una solución de silicato sódico con un ácido - usualmente ácido sulfúrico -, con lo que precipita un hidrogel que luego se lava y se seca. Estos productos, usualmente denominados geles de sílice, se usan principalmente como adsorbentes y como soportes de catalizador. Para poder cumplir con algunos criterios aplicados a los soportes de catalizador, se han propuesto y descrito muchas realizaciones diferentes de este procedimiento, p.ej. en las solicitudes de patente holandesa 69.11999 y 69.12002, solicitud de patente alemana 2.411.735, memoria descriptiva de la patente canadiense 967.936 y memorias descriptivas de las patentes de los EE.UU. 2.700.061, 2.731.326, 2.763.533, 2.765.242, 2.785.051, 3.428.425, 3.433.593 y 3.453.077.

Para algunos otros usos, es decir, como carga, agente de refuerzo, espesante y similares, la sílice se prepara por hidrólisis en llama de compuestos de silicio-halógeno, es decir, conversión de estos compuestos con un gas combustible que contiene hidrógeno.

El tamaño de partícula de la sílice preparada por hidrólisis en llama es considerablemente más pequeño que el de los geles de sílice. Una sílice de este tipo consiste en partículas primarias de algunas milimicras a como

máximo algunas docenas de milimicras. Estas partículas primarias se han aglomerado generalmente en partículas mayores, llamadas secundarias, cuyo tamaño de partícula asciende usualmente a 1 a 10 micras. El tamaño de partícula de los geles de sílice se puede controlar fácilmente, y estos geles se pueden preparar también en forma de gránulos o pequeños grumos.

Según un método bien conocido para preparar poliolefinas, sobre todo polietileno, una  $\alpha$ -olefina, p.ej. etileno, se polimeriza con ayuda de catalizadores a base de dióxido de cromo sobre un soporte, p.ej. sílice. Los catalizadores de este tipo se preparan impregnando el soporte con una solución de óxido de cromo o un compuesto que se pueda convertir en óxido de cromo, o una composición que contenga óxido de cromo, secando el soporte impregnado y activando el catalizador por calentamiento del mismo a temperaturas de 400-1000°C, en atmósfera no reductora, p.ej. una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, monóxido de carbono, etc, o en una atmósfera oxidante, tal como, preferiblemente, aire.

Los catalizadores de este tipo se denominan a veces catalizadores Phillips o catalizadores tipo Phillips. Estos catalizadores de óxido de cromo soportado se pueden usar como tales, pero también se ha propuesto combinarlos con compuestos organometálicos. La manera más práctica de calentar es en un lecho fluidizado. Se conocen grandes variedades de estos catalizadores soportados.

El soporte de sílice ha de tener un tamaño de partícula mínimo dado, ya que, de lo contrario, en operaciones de calentamiento y otras, una parte considerable del sopor

te será eliminada por soplado y causará grandes problemas de polvo. Por tanto, la sílice preparada por hidrólisis en llama no es adecuada como soporte de catalizador. Para poder tostar los catalizadores antes descritos, en un lecho fluidizado, a temperaturas de 400-1000°C, no solo han de tener un tamaño mínimo, sino también una resistencia dada, ya que de lo contrario habrá fuerte abrasión y pulverización en el lecho fluidizado, y se formarán grandes fracciones de partículas finas que causarán polvo y que no son, o apenas son, adecuadas como partículas de soporte de catalizador.

También se ha hallado que el soporte ha de cumplir con algunos requisitos para dar un catalizador que haga posible la obtención de altos rendimientos de poliolefinas con buenas propiedades de producto. Para ello, el soporte de sílice ha de tener una porosidad dada, que se ha de conservar totalmente o en gran medida cuando se calienta el soporte. Se halla que el contenido de impurezas, sobre todo el contenido de sodio, tiene particular importancia en este sentido. Cuando este contenido es grande, el volumen de poros disminuye cuando se calienta la sílice, en algunos casos incluso hasta valores muy bajos, de no más de algunas décimas de  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Esto tiene un efecto desfavorable sobre la actividad del catalizador. Aunque el volumen de poros disminuya relativamente poco para un contenido de sodio demasiado alto, todavía se halla que la actividad del óxido de cromo y catalizadores similares es baja. La causa de esta disminución de actividad del catalizador aún no está clara. Se supone que los fenómenos de cristalización desempeñan un papel, aunque no se ha de con

siderar esto como una afirmación que vincule al solicitante.

Un inconveniente de muchos catalizadores del tipo Phillips es que el índice de fluidez del polietileno solo se puede controlar eficazmente mediante la temperatura del reactor. La sensibilidad al hidrógeno, como regulador del peso molecular, es ligera. Generalmente se han de usar cantidades grandes de hidrógeno para regular el peso molecular.

Para índices de fluidez altos es muy adecuado el procedimiento en solución, es decir, la polimerización se efectúa a temperaturas de al menos 110°C y se obtiene una solución de polietileno en el disolvente usado, p.ej. gasolina. Sin embargo, el procedimiento en solución es menos económico que el procedimiento en suspensión, en el que la polimerización se efectúa a una temperatura menor, generalmente de 65-85°C.

Ahora se han ideado catalizadores tipo Phillips, y sobre todo soportes para estos catalizadores, para preparar polietileno con índices de fluidez relativamente altos por polimerización en un procedimiento en suspensión. La preparación de soportes para catalizadores de este tipo es laboriosa. Se usa una solución de silicato sódico como material de partida, y se hace que la sílice precipite de ella mediante un ácido, usualmente ácido sulfúrico. Los soportes deseados han de estar absolutamente exentos de sodio. Se requiere un lavado durante períodos prolongados para obtener las bajas concentraciones de sodio deseadas. El precio de estos soportes es alto. Otras sugerencias para soportes o catalizadores para la preparación de polietile

no con índices de fluidez relativamente altos, en un procedimiento en suspensión, no han dado hasta ahora ningún o casi ningún resultado.

5 Se ha hallado ahora que los catalizadores de óxido de cromo sobre soporte de sílice según la presente invención son muy sensibles al hidrógeno, y que permiten la preparación de polietileno de cualquier índice de fluidez deseado, por un procedimiento en suspensión.

10 El catalizador sobre soporte, y por tanto el soporte, han de tener un tamaño de partícula mínimo dado. El tamaño de partícula del soporte afecta al tamaño de partícula del polímero. Durante el transporte, transbordo y tratamiento, el polímero fino origina problemas de polvo que son más serios cuanto más fino es el polímero. Esta es la razón de que el soporte haya de tener un tamaño medio de partícula de al menos 10  $\mu$ , y preferiblemente al menos 40  $\mu$ , y más en particular al menos 80  $\mu$ . Las partículas demasiado bastas también son menos deseables. El tamaño medio de partícula es preferiblemente como máximo 250  $\mu$ , y más  
15 en particular como máximo 200  $\mu$ .

Las propiedades de polvo del polímero hacen deseable que la distribución de tamaños de partícula del polímero sea estrecha, es decir, el factor de uniformidad según Rosin-Rammler ha de ser al menos 2. Para obtener polvos de polímero de este tipo, el factor de uniformidad del soporte ha de ser al menos 2. La determinación del tamaño medio de partícula y distribución de tamaños de partícula se efectúa por análisis de tamizado, de manera conocida por sí misma. Los resultados del análisis de tamizado se  
25 pueden representar gráficamente en un diagrama doble loga

rítmico-logarítmico Rosin-Rammner.

5 El punto sobre la curva correspondiente a un residuo de tamizado de 36,8% indica el tamaño medio de partícula. El gradiente de la curva es una medida de la anchura de la distribución de tamaños de partícula. Cuanto más pendiente es el gradiente, mayor es el factor de uniformidad  $n$ , y más estrecha la distribución de tamaños de partícula. Las partículas demasiado bastas también son menos deseables. El tamaño medio de partícula es preferiblemente como máximo 250  $\mu$ , y más en particular como máximo 200  $\mu$ , a un factor de uniformidad  $n \geq 2$ , y preferiblemente  $n \geq 3$ .

10 Generalmente se puede hacer que los geles de sílice preparados por precipitación a partir de silicato sódico cumplan las demandas de tamaño de partícula y distribución de tamaños de partícula. Sin embargo, un contenido de sodio suficientemente bajo solo se puede conseguir por métodos laboriosos y lentos.

15 La invención se dirige a proporcionar una sílice que se puede usar como soporte de catalizador.

20 En particular, la invención se dirige a proporcionar una sílice que es adecuada como soporte de catalizador del tipo de óxido de cromo, para la polimerización de olefinas, especialmente etileno.

25 Otro objeto de la invención es proporcionar catalizadores del tipo de óxido de cromo sobre sílice, mediante los cuales se pueden obtener poliolefinas, en particular polietileno, con excelentes propiedades de tratamiento, en gran rendimiento, por un método bien controlable.

Los objetos de la invención se pueden conseguir preparando una sílice con un tamaño medio de partícula de

al menos 10  $\mu$ , preferiblemente al menos 40  $\mu$ , más en particular al menos 80  $\mu$ , un volumen de poros de al menos 1,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente al menos 1,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , más en particular al menos 1,8  $\text{cm}^3/\text{g}$ , y un contenido de sodio de como máximo 200 ppm (partes en peso por millón), preferiblemente como máximo 150 ppm, y particularmente como máximo 20 ppm.

Se ha hallado ahora que se puede preparar provechosamente una sílice con un tamaño medio de partícula de al menos 10  $\mu$ , un volumen de poros de al menos 1,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ , y un contenido de sodio de como máximo 200 ppm, tomando una sílice obtenida convirtiendo un compuesto de silicio-halógeno con un gas combustible que contiene hidrógeno, convirtiéndola en un gel con un peso al menos igual de agua, y secando por pulverización este gel de tal manera que se formen partículas con un tamaño medio de partícula de al menos 10  $\mu$  y un volumen de poros de al menos 1,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Las condiciones del secado por pulverización se eligen preferiblemente de manera que el tamaño de partícula sea al menos 40  $\mu$ , y más en particular al menos 80  $\mu$ . Por otra parte, las partículas demasiado bastas también son menos deseables, y por tanto se eligen unas condiciones de secado por pulverización tales que el tamaño medio de partícula sea preferiblemente como máximo 250  $\mu$ , y más en particular como máximo 200  $\mu$ . El factor de uniformidad es al menos 2, y preferiblemente al menos 3.

Se conoce comúnmente el secado por pulverización de muchos materiales diferentes. Para este fin se ha desarrollado un cierto número de secadores por pulverización. Una revista de estos dispositivos ha sido dada por K. Kröll

en "Trocknungstechnik", volumen 2, "Trockner und Trocknungsverfahren", Srpinger-Verlag 1959, págs. 303-324. El diámetro medio de las gotitas atomizadas en un secador por pulverización es función de la tensión superficial, densidad y viscosidad, y del caudal de salida y ángulo de salida del atomizador. El ajuste de ellos permite obtener un producto con un tamaño de partícula dado. También se conoce, por la técnica de secado por pulverización, cuáles condiciones han de ser elegidas para preparar partículas con distribución estrecha de tamaños de partícula. En este caso, se eligen preferiblemente de manera que se obtenga un gel de sílice con un factor de uniformidad de al menos 2, y preferiblemente al menos 3.

La porosidad y, por tanto, el volumen de poros, están afectados, entre otras cosas, por la cantidad de fase líquida. Un gel de sílice que se puede secar por pulverización siempre contiene suficiente agua para obtener la porosidad deseada.

El secado por pulverización del gel se puede efectuar en el equipo usual. Entonces se atomiza el gel a través de una boquilla usada para este fin. Las instalaciones de secado por pulverización están siempre provistas de aire calentado. En el presente procedimiento, la temperatura del aire soplado, en general, no es mayor de 400°C. Se pueden usar temperaturas más altas, pero generalmente no se usan por razones económicas y prácticas. La temperatura del aire soplado es preferiblemente 250°C como máximo. Desde luego, el secado por pulverización también se puede efectuar en otras atmósferas, pero los inconvenientes económicos de usar grandes cantidades de,

p.ej.; nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno, etc, hacen que no sea atractivo.

Una sílice preparada por hidrólisis en llama tiene un contenido de sodio muy bajo. Sin embargo, tiene gran volumen y, como se ha mencionado antes, el tamaño de partícula de las partículas secundarias está comprendido entre 1 y 10  $\mu$ .

La presente invención hace posible preparar una sílice considerablemente más gruesa, al tiempo que se conserva el extremadamente bajo contenido de sodio de la sílice preparada por hidrólisis en llama.

Aunque la preparación de geles de sílice es en sí misma más barata que la preparación de sílice por hidrólisis en llama de compuestos de silicio-halógeno, esto ya no es aplicable a los geles de sílice con bajo contenido de sodio. Por tanto, la presente invención no solo ofrece la ventaja de que se pueden preparar soportes de alta calidad para catalizadores del tipo de cromo para la polimerización de olefinas, sino que también es atractiva económicamente. Naturalmente, el uso de estos geles de sílice no está restringido a los soportes para catalizadores del tipo de óxido de cromo.

La sílice preparada por hidrólisis en llama se puede convertir en gel con agua, de diversas maneras. La sílice se puede agitar o moler con agua. Luego, preferiblemente, se deja reposar la mezcla durante algún tiempo, generalmente al menos durante algunas horas, pero también unos periodos de envejecimiento considerablemente más largos, de algunos días a varios meses, pueden tener un efecto favorable sobre la formación del gel. La agitación o mo

lienda se pueden efectuar tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas de hasta aproximadamente 100°C, pero también a presión a temperaturas más elevadas, de hasta, p.ej. 300°C. También se pueden usar condiciones por encima de las críticas.

La cantidad de agua es al menos 50% en peso, calculado respecto a sílice más agua. La cantidad de agua se elige preferiblemente lo bastante grande para que el gel se pueda secar fácilmente por pulverización. Las concentraciones de 10-25% en peso de sílice, calculadas respecto a la cantidad total de mezcla, son muy adecuadas, es decir, se hace uso de un peso triple a diez veces mayor de agua en relación a la sílice. Se pueden usar, desde luego, cantidades mayores de agua para formar un gel, pero son antieconómicas en el secado por pulverización.

También se pueden añadir al gel agentes de aglomeración tales como amoníaco, hidróxido sódico u otras bases. Las cantidades de hidróxido sódico se eligen de manera que el contenido de sodio en el soporte aumente en menos de 100 ppm. Cuando se calientan, los geles de sílice resultan ser más sensibles al sodio que se añade que al sodio que ya está presente. Por tanto, preferiblemente se usa amoníaco como agente de aglomeración.

La resistencia mecánica de las partículas de gel de sílice obtenidas en el secado por pulverización es importante en la preparación de catalizadores de óxido de cromo. Se ha indicado antes que en esta preparación el soporte de sílice impregnado con un compuesto de cromo se calienta a temperaturas de 400-1000°C en una atmósfera no reductora. La manera más práctica de hacerlo es calentar en

lecho fluidizado. Sin embargo, cuando las partículas de gel de sílice tienen una resistencia mecánica insuficiente, habrá entonces fuerte abrasión y pulverización. Las partículas finas se eliminan por soplado del lecho fluidizado, y las pérdidas de catalizador soportado son elevadas.

El uso de un agente de aglomeración en la preparación del gel da gránulos mecánicamente más fuertes, de los que se halla que son más gruesos bajo condiciones de secado por pulverización por lo demás similares, y que, cuando se calientan en lecho fluidizado, no se desgastan ni pulverizan nada o casi nada.

Los gels de sílice según la invención se pueden impregnar con un compuesto de cromo añadiendo una solución del compuesto de cromo al gel de sílice, y eliminando el disolvente por filtración o evaporación. En la mayoría de los casos se hace uso de soluciones de un compuesto de cromo en agua, pero se pueden usar provechosamente soluciones en disolventes orgánicos con compuestos de cromo apropiados. La mezcla en estado sólido también es posible.

El gel de sílice impregnado con un compuesto de cromo se calienta luego a 400-1000°C en atmósfera no reductora, preferiblemente una atmósfera que contenga oxígeno, tal como aire, de manera conocida por sí misma, para activar el catalizador soportado. Se conoce comúnmente gran variedad de estos catalizadores. Las temperaturas de activación son a menudo de aproximadamente 900°C, y por tanto un soporte adecuado ha de ser capaz de soportar tales temperaturas sin daño; especialmente el volumen de poros no ha de cambiar nada o casi nada por calentamiento a 900°C. Los soportes de la presente invención cumplen con estas deman

das.

La aplicación del compuesto de cromo al soporte, si se desea, junto con otros compuestos, es suficientemente conocida en la técnica y no se explicará más aquí.

5 El presente procedimiento para preparar soportes adecuados para tales catalizadores es particularmente económico. El material de partida es una sílice exenta de sodio o pobre en sodio, y preparada por hidrólisis en llama, y en consecuencia no se necesita realizar ningún tratamiento laborioso ni caro de lavado. El uso de los presentes geles de sílice en la preparación de catalizadores de óxido de cromo soportado permite producir catalizadores que se pueden usar bien para preparar poliolefinas, especialmente polietileno, con índices de fusión ampliamente variables, por un procedimiento de suspensión-polimerización.

10

La invención se aclarará más por los siguientes ejemplos, sin estar restringida a ellos.

#### Ejemplo 1

20

Se agitaron energicamente 100 gramos de Aerosil 130 V con 900 gramos de agua durante 1 hora. Luego se deja reposar el gel durante cinco días. El Aerosil 130 V es comercializado por Degussa, y es una sílice preparada por hidrólisis en llama, y que tiene un área específica de 130 m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de partículas secundarias de 6 μ. El gel al 10% de Aerosil 130 V se seca luego por pulverización en un secador por pulverización centrífugo, a 32.500 revoluciones por minuto, con alimentación de 1,5 litros de gel por hora, temperatura de entrada de 170°C y temperatura de salida de 85°C. La sílice obtenida tiene un

25

30  
30078

tamaño medio de partícula de  $17 \mu$ , un factor de uniformidad  $n = 2,1$ , un contenido de sodio menor de 5 ppm, y un volumen de poros de  $2,67 \text{ cm}^3$ . Tras 6 horas de calentamiento a  $900^\circ\text{C}$ , el volumen de poros era  $3,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

5

### Ejemplo 2

100 gramos de Aerosil 130 V se mezclan con 900 gramos de agua, y luego se añade, con agitación, tanto amoníaco que el pH sea igual a 9,5. Luego se agita vigorosamente la mezcla durante 1 hora, tras lo cual se deja reposar el gel durante cinco días. Luego se seca el gel por pulverización de la manera descrita en el ejemplo 1. La sílice obtenida tiene un tamaño medio de partícula de  $40 \mu$ , es decir, doble del tamaño del ejemplo 1, donde no se añadió agente de aglomeración. El factor de uniformidad  $n = 2,2$ ; el contenido de sodio es de nuevo menor que 5 ppm, el volumen de poros es  $2,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ , y tras 6 horas de calcinación a  $900^\circ\text{C}$  es  $2,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

10

15

20

### Ejemplo comparativo A

Se calentó a  $900^\circ\text{C}$  durante 6 horas Ketjen F-5, un gel de sílice comercializado por Ketjen y que tiene un tamaño de partícula de  $55 \mu$ , un factor de uniformidad  $n = 3,5$ , un contenido de sodio de 220 ppm y un volumen de poros de  $1,26 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Se halló que el volumen de poros había caído a  $0,16 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

25

### Ejemplo 3

2,835 gramos de acetilacetato de cromo (III) se suspenden en 500 ml de gasolina ligera (intervalo de

ebullición 65-85°C) con agitación, y luego se añaden 6,14 ml de triisobutil-aluminio, y la suspensión se hierve con enfriamiento a reflujo, hasta que se haya formado una solución. Se añaden 37,7 ml de esta solución a 9,4 gramos del gel de sílice preparado según el ejemplo 2, que se calentó bajo nitrógeno durante 4 horas y se suspendió en 100 ml de gasolina ligera. La gasolina se elimina por evaporación, y el gel de sílice, sobre el que se ha depositado el compuesto de cromo complejo, se calienta a 900°C en un flujo de aire seco durante 8 horas, tras lo cual se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. El polvo contiene 0,33% en peso de cromo.

7,5 gramos de este catalizador se suspenden en 200 ml de gasolina ligera. 5 ml de esta suspensión se ponen en un autoclave agitado junto con 1500 ml de gasolina ligera, de manera que la concentración es 0,008 moles de cromo por litro. Se añaden 0,3 ml de triisobutil-aluminio 1 M en gasolina (concentración 0,2 mmoles/l), se cierra el reactor y se alimenta eteno. La polimerización se continúa durante 1,5 horas a 85°C y bajo una presión total de 7 atm. El rendimiento es 87 gramos de polietileno, siendo la actividad del catalizador 920 gramos de polietileno por mmol de cromo por atmósfera de presión de eteno y por hora. El tamaño medio de partícula, determinado por análisis de tamizado, es 490  $\mu$ , y el factor de uniformidad  $n = 2,6$ .

#### Ejemplo comparativo B

Se repitió el procedimiento del ejemplo 3, en el entendimiento de que se usó Aerosil 130 como soporte. La actividad del catalizador es 950 g de polietileno por mmol

de cromo por atmósfera de presión de eteno y por hora, pero el tamaño medio de partícula solo es  $240 \mu$ , y el factor de uniformidad n solo es 1,4.

#### Ejemplo 4

5

Se añaden juntos 15 kg de Aerosil 130 V, 85 litros de agua y 0,6% en peso de amoniaco, calculado respecto al Aerosil. El pH de la suspensión es 9,5. La suspensión se agita durante 10 minutos con un agitador Ultra-Tirax, un agitador muy rápido de que se dispone en el comercio.

10

El gel al 15% así obtenido se seca por pulverización en un secador por pulverización (fabricante: Industriewerke Karlsruhe) que tiene una capacidad de evaporación de 6 a 10 kg de agua, y provisto de una boquilla de pulverización Lechner. El aire de secado se calentó a  $170^{\circ}\text{C}$ .

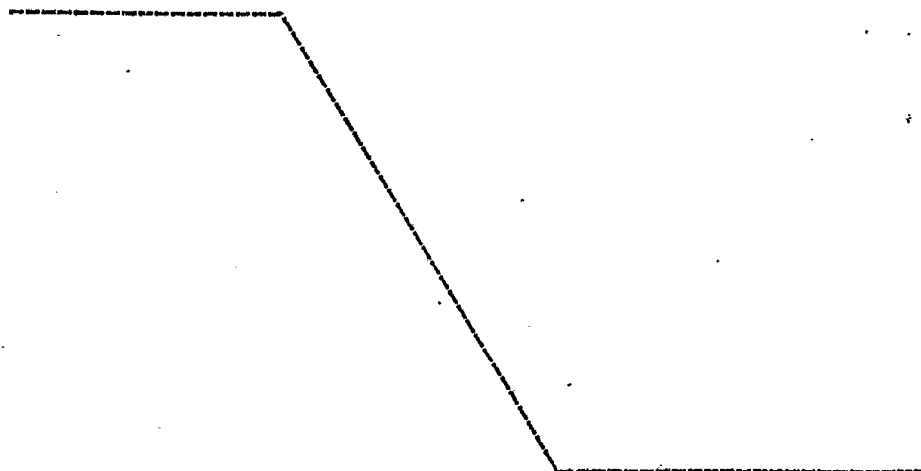
15

El rendimiento es aproximadamente 2,5 kg de gel de sílice por hora.

El tamaño medio de partícula del gel de sílice es  $90 \mu$ , el volumen de poros es  $1,85 \text{ cm}^3/\text{g}$ , y el contenido de sodio es menor que 5 ppm.

20

25



REIVINDICACIONES

1  
5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para preparar catalizadores del tipo de óxido de cromo soportado, caracterizado porque comprende las operaciones de preparar una sílice porosa pura, para lo cual una sílice, resultante de convertir un compuesto de silicio-halógeno con un gas combustible que contiene hidrógeno, se convierte en un gel con al menos un peso igual  
15 de agua, y este gel se seca por pulverización para dar un gel de sílice que tiene un contenido de sodio de como máximo - 200 ppa, un volumen de poros de al menos  $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$  y un tamaño medio de partícula de al menos  $10 \mu$ ; depositar un compuesto de cromo sobre dicha sílice; y calentar luego la combinación en una atmósfera no reductora.  
20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el secado por pulverización se aplica hasta el punto en que se obtiene un gel de sílice con un tamaño medio de partícula de al menos  $40 \mu$ .

25 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-2ª, caracterizado porque el secado por pulverización se efectúa para obtener un gel de sílice con un tamaño medio de partícula de  $80 \mu$ .

30 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque el secado por pulverización se efectúa

1 túa para obtener un gel de sílice con un tamaño medio de par-  
tícula de como máximo 250  $\mu$ .

5 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-  
4ª, caracterizado porque la sílice se agita hasta un gel con  
una cantidad triple a diez veces mayor de agua.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-  
5ª, caracterizado porque, en la conversión de sílice con -  
agua, se añade amoníaco, hidróxido sódico u otra base, como  
agente de aglomeración.

10 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, ca-  
racterizado porque se añade amoníaco como agente de aglomera-  
ción.

8ª.- Procedimiento para preparar catalizadores del  
tipo de óxido de cromo soportado.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-  
de y para los fines que se han especificado.

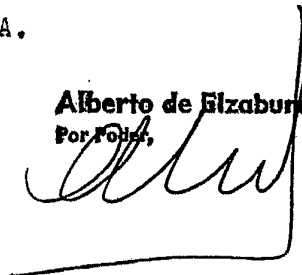
Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 29. MAR 1979

20

P.A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poder,



25