

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

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

(10) ES (11) 488.840 (21)	(10) A1 NUMERO 488.840
	FECHA DE PRESENTACION 22-2-1980

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
79/04810	26-2-1979	Francia
B01J 13/00, B01J 35/10, C01F 7/04, C04B 21/12		

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	----------------------------------	--

(54) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE BOLAS DE ALUMINA DE DOBLE POROSIDAD"

(71) SOLICITANTE (S)

RHONE-POULENC INDUSTRIES (R 2690)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22, avenue Montaigne, 75008-Paris, Francia

(72) INVENTOR (ES)

Gilbert BOUGE, Roland JACQUES, Régis POISSON y Laurent SEIGNEURIN

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-73.819)

jga

El presente invento se refiere a bolas de alúmina de doble porosidad, su procedimiento de preparación y sus aplicaciones como soportes de catalizadores.

5 Se sabe según la patente francesa Nº 1.503.495 preparar partículas esféricas de alúmina por empleo de la técnica llamada de "gotéo en aceite" o "coagulación en gotas", luego maduración, secado y calcinación de una mezcla que contiene, en particular, un sol de boehmita y alúmina amorfa, una alúmina calcinada (en la forma gamma) y un
10 agente porógeno (almidón y/o negro de humo).

Este procedimiento presenta numerosos inconvenientes: el sol de boehmita y de alúmina amorfa se prepara a partir de aluminio metálico por una técnica muy compleja y costosa; además, la obtención de productos ligeros necesita el empleo de agentes porógenos; por último, según este
15 procedimiento, es absolutamente necesario realizar una maduración (o envejecimiento) en amoníaco de las partículas esféricas después de su puesta en forma para obtener productos sólidos.

20 La Sociedad solicitante ha encontrado un procedimiento de fabricación de partículas esféricas de alúmina que remedia los inconvenientes presentados en las técnicas anteriores y que permite principalmente preparar productos ligeros, muy sólidos, que presentan una doble porosidad sin incorporación de agentes porógenos y sin etapa de
25 maduración.

El presente invento se refiere en efecto a bolas de alúmina de doble porosidad, caracterizadas porque presentan un volumen poroso total comprendido entre aproximadamente 0,55 y 1,7 cm³/g; estando comprendido su volumen mi-

5 -roporoso (constituido por los poros de diámetro inferior a 0,06 micras) entre aproximadamente 0,5 y 1 cm³/g; estando comprendido su volumen macroporoso (constituido por los poros de diámetro superior a 0,06 micras) entre aproximada
mente 0,05 y 0,7 cm³/g; estando comprendido el diámetro me
dio de los macroporos entre 0,1 y 10 micras; estando com
prendida la superficie específica de estas bolas entre apro
ximadamente 80 y 350 cm³/g, siendo su resistencia a la ro
tura superior a 1 kg; estando la alúmina esencialmente en
10 forma de al menos una de las fases incluídas en el grupo
constituido por eta, gamma, delta, zeta.

El presente invento se refiere igualmente a un pro
cedimiento de fabricación de bolas de alúmina de doble po
rosidad, caracterizado porque:

15 A) Se mezcla a un pH inferior a 7,5: por una par
te, un sol de boehmita ultrafina o de pseudo-boehmita, estan
do exento el sol de boehmita de alúmina amorfa, estando com
prendida la concentración en peso del sol expresada en Al₂O₃
entre 5 y 25% y, por otra parte, en una proporción compren
20 dida entre aproximadamente 30 y 95% en peso (con relación
a los sólidos totales), de partículas esferoidales de alú
mina esencialmente en forma de al menos una de las fases in
cluídas en el grupo constituido por eta, gamma, delta, ze
ta; presentando estas partículas un volumen microporoso com
25 prendido entre aproximadamente 0,4 y 1 cm³/g, una superfi
cie específica comprendida entre aproximadamente 100 y 350
m²/g, estando comprendido el diámetro de las partículas en
tre aproximadamente 1 y 50 micras.

B) Se ponen en forma esferoidal y se gelifican
gotas de la mezcla.

C) Se recuperan las bolas gelificadas que se secan y que se calcinan a una temperatura comprendida entre aproximadamente 550 y 1100°C.

En el seno del presente invento, se entiende por sol una suspensión acuosa que no decanta.

Las boehmitas ultrafinas empleadas según el presente invento pueden caracterizarse por la difracción X (en lo que sigue los ejes cristalográficos de referencia son los dados por B.C. Lippens, tesis Delft 1961) y por microscopía electrónica de alta resolución. Ha de observarse que por su estructura perfectamente ordenada, sus dimensiones de monocristales y su morfología aparente, las boehmitas ultrafinas están entre los productos cristalizados más finos conocidos.

Según el procedimiento del presente invento, las boehmitas ultrafinas empleadas están constituidas por monocristales cuyas morfologías dominantes detectadas por los diagramas Debye-Scherrer pueden evolucionar de las formas fibrilares a las formas laminares según los procedimientos de fabricación empleados.

Los diagramas Debye-Scherrer de las boehmitas ultrafinas fibrilares, seguidos de midrodensimediciones sobre (002), muestran que el producto es una boehmita que presenta monocristales desarrollados esencialmente en una sola dirección cristalográfica cuya forma puede evolucionar de planos reticulares largos y estrechos (reflexiones (020) y (125) muy atenuadas, (105) normalmente intensa) hasta planos reticulares largos y muy estrechos (reflexiones (hkl) ausentes, halo (012) y reflexión neta (200)). La dirección de alargamiento de los monocristales es la de las cadenas

polímeras dobles imaginadas para la boehmita bien cristali-
zada y que correspondería al eje a. Según esta dirección,
los monocristales tienen dimensiones comprendidas entre apro-
ximadamente 500 y 5000 Å (método de Warren y método B.E.T.)
5 y según las otras dos direcciones cristalográficas, las di-
mensiones están comprendidas aproximadamente entre 10 y 100
Å (estimadas según los resultados del método B.E.T.).

El diagrama de microdifracción electrónica de las
boehmitas ultrafinas fibrilares es característico de un pro-
ducto a menudo orientado por la unión de fibrillas en haces
10 (o fibras).

Estas boehmitas ultrafinas fibrilares secadas a
110°C presentan superficies específicas comprendidas entre
aproximadamente 50 y 600 m²/g (medidas por el método B.E.T.).

15 El diagrama Debye-Scherrer de las boehmitas ultra-
finas laminares hace aparecer numerosas reflexiones caracte-
rísticas de un semblante tabular que presente incluso el cru-
cero (002) correspondiente a los planos de los oxidrilos de
la boehmita bien cristalizada en forma de:

- 20 - placas rómbicas (reflexiones (002) y (105) parcialmente
extinguidas, (008) totalmente extinguidas),
- placas rómbicas alargadas probablemente según la direc-
ción (110) (doblete (020), (105) no resuelto, reflexio-
nes (002) y (008) normalmente intensas),
25 - planos reticulares largos y ensanchados (reflexiones
(002) parcialmente extinguida, (008) y (105) totalmen-
te extinguidas).

Además, el método de Warren aplicado a estas boeh-
mitas ultrafinas laminares muestra que los cristalitas pre-
sentan al menos dos dimensiones de crecimiento, comprendi-

das entre aproximadamente 100 y 5000 Å, siendo el espesor de los cristalitas que constituyen la tercera dimensión generalmente menor y comprenden aproximadamente entre 20 y 100 Å. Su superficie específica después del secado a 110°C está comprendida entre aproximadamente 100 y 300 m²/g.

El sol de boehmita ultrafina empleado según el invento está exento de alúmina amorfa.

Los soles de boehmita ultrafina empleados según el procedimiento del presente invento pueden prepararse principalmente según los procedimientos descritos en las patentes francesas n^{os} 1.261.182 y 1.381.282.

La patente francesa n^o 1.261.172 describe principalmente un procedimiento de fabricación de boehmita ultrafina por calentamiento de una dispersión acuosa de alúmina en presencia de un radical de ácido monovalente, habiéndose obtenido la dispersión acuosa de alúmina a partir de cloruro básico de aluminio, nitrato básico de aluminio, hidróxido de aluminio, gel de alúmina o soluciones coloidales de alúmina. Este producto comercializado por Sociéte Du Pont de Nemours con la marca Baymal, representa una boehmita ultrafina fibrilar cuya superficie específica está comprendida generalmente entre 250 y 350 m²/g.

La patente francesa n^o 1.381.282, describe principalmente un procedimiento de fabricación de boehmita ultrafina que consiste en hacer evolucionar a una temperatura comprendida entre 60 y 150°C una suspensión o una torta de gel de alúmina hidratada amorfa que contiene hasta 35% en peso de alúmina calculada en Al₂O₃, y con relación a esta alúmina calculada en moléculas de Al₂O₃, una cantidad de iones ácidos monovalentes que varía de 0,05 a 0,5, duran

te un tiempo de 15 horas a 10 días; habiéndose obtenido la torta por filtrado con succión, lavado y filtración del gel de alúmina precipitada de manera continua a un pH comprendido entre 8 y 9 a partir de una solución de aluminato de sodio y ácido nítrico. La superficie específica de estos productos varía generalmente entre 200 y 600 m²/g. Las boehmitas ultrafinas obtenidas por este procedimiento están generalmente exentas de cualquier forma laminar y tienen por tanto las características cristalográficas dadas antes para las boehmitas ultrafinas fibrilares, constituidas por monocristales en forma de planos reticulares largos y muy estrechos.

Según un modo de realización preferido del procedimiento del invento, se utilizarán tales boehmitas ultrafinas fibrilares.

La pseudo-boehmita empleada según el procedimiento del invento representa principalmente el constituyente esencial de las suspensiones de alúmina obtenidas por precipitación ácida de una solución de aluminato alcalino o por neutralización básica de sales de alúmina. Se presenta en estado húmedo en forma de copos hinchados con agua e inestables. Su envejecimiento viene acompañado por una disminución del hinchamiento con expulsión de agua (sinéresis).

Los datos de difracción de rayos X, de microdifracción y de microscopía electrónica así como de espectrografía infrarroja parecen indicar que en el seno de estos copos no se desarrollarán durante la floculación más que microdominios, pseudo-cristalizados, muy imperfectos, fuertemente solvatados y unidos entre sí por fuerzas intermoleculares tales que el hinchamiento del gel es siempre limitado.

La extensión, orientación, grado de solvatación y el orden cristalino de estos microdominios son variables según las condiciones de precipitación, conduciendo así a diversos productos que presentan un mismo tipo de microestructura suelta e imperfecta, que recuerda a la de la boehmita y distinguidas, con ayuda de la difracción por rayos X, como pseudo-boehmita b, a o recristalizada.

La pseudo-boehmita b designa la estructura menos evolucionada. En este caso, los microdominios pseudo-cristalizados están fuertemente perturbados por la inserción de impurezas siempre presentes y especialmente, con referencia a la boehmita, en la dirección c, perpendicularmente a la dirección a de alargamiento de las moléculas polímeras (ausencia del halo (002) y muy poca intensidad de todos los halos presentes).

La pseudo-boehmita a o normal, más pura presenta un estado de cristalización de microdominios más avanzado que la forma b, y manifiesta un orden a muy corta distancia en las tres direcciones cristalográficas de referencia (halo (002) bastante intenso situado entre 6,40 y 6,80 \AA presente con la serie de halos en posición de las reflexiones de la boehmita).

La pseudo-boehmita recristalizada, incluso llamada "producto intermedio entre boehmita y gel de boehmita" (B.C. Lippens, tesis Delft. 1961), se distingue de las pseudo-boehmitas b y a, por las particularidades siguientes:

- valor de interferencia (002) comprendido entre 6,25 y 6,40 \AA (valores corregidos),
- adelgazamiento notable del halo (002) en forma de banda,
- intensidades fuertemente reforzadas con respecto a la

banda (002) y de los halos (012), (014), (103) y (020) (105).

La concentración en peso de alúmina del sol expresada en Al_2O_3 está comprendida entre aproximadamente 5 y 25% y, preferiblemente entre 10 y 15%. Sin embargo puede variar fuera de estos límites si de forma conocida, se ajusta la viscosidad de la mezcla entre el sol y las partículas esferoidales de alúmina antes de la etapa de puesta en forma.

Según el procedimiento que es el objeto del invento, se añade al sol de boehmita ultrafina o de pseudo-boehmita en una proporción comprendida entre 30 y 95% en peso, y preferiblemente, 65 a 90% en peso, (referida a los sólidos totales) partículas esferoidales de alúmina esencialmente en forma de al menos una de las fases incluida en el grupo constituido por eta, gamma, delta, zeta; estas partículas presentan un volumen microporoso comprendido entre aproximadamente 0,4 y 1 cm^3/g . Si se desean productos ligeros que presentan un gran volumen microporoso, se prefiere emplear, según el procedimiento del invento, partículas esferoidales que tienen un volumen microporoso comprendido entre 0,7 y 1 cm^3/g .

Esta mezcla se efectúa a un pH inferior a 7,5 y, preferiblemente, comprendido entre 3 y 7, y más particularmente entre 4 y 7.

El diámetro de las partículas esferoidales de alúmina empleadas debe estar comprendido entre aproximadamente 1 y 50 micras, y preferiblemente entre 5 y 10 micras. Los límites preferidos se aplican a la mayoría de las partículas esferoidales empleadas y, preferiblemente, a más del 90% de ellas.

Sin limitar el presente invento a la teoría, parece que para un diámetro de partículas dado, se alcanza el diámetro de macroporos máximo y el volumen de macroporos máximo en la bola final cuando la distribución granulométrica de las partículas tiene el apretamiento máximo; la bola presenta entonces la solidez máxima para estos valores de diámetro de macroporos y de volumen de macroporos. Así, según un modo de realización particular del procedimiento del invento, el diámetro ϕ de las partículas esferoidales es tal que al menos el 50% y, preferiblemente, el 70% de ellas tienen un diámetro ϕ comprendido alrededor de un valor medio ϕ_M tal que $\phi = \phi_M \pm 20\% \phi_M$. Las partículas empleadas pueden haber sido trituradas o no.

Además, la forma de las partículas debe ser sensiblemente esférica o esferoidal, presentando los productos acabados de esta manera una solidez aumentada.

Las partículas esferoidales de alúmina que poseen las características antes descritas pueden prepararse principalmente según uno de los procedimientos siguientes (los valores de pH dados a continuación se han medido a 25°C).

Se precipita una solución acuosa de una sal de alúmina con una solución de un aluminato alcalino, se atomiza el precipitado obtenido y luego se le vuelve a poner en suspensión en una solución acuosa que tiene un pH comprendido entre 4,5 y 7, se atomiza y se seca la pasta de alúmina obtenida y luego se lava, seca y calcina el producto. (Procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 3.520.654).

Las partículas esferoidales de alúmina empleadas según el procedimiento del invento pueden obtenerse igualmente por precipitación de un gel de alúmina a un pH com-

5 -prendido entre 7,5 y 11, lavado, filtrado con succión, vuelta a poner en suspensión, deshidratación rápida del producto en una corriente de gas caliente a una temperatura de entrada comprendida entre aproximadamente 350 y 1000°C y luego calcinación. (Procedimiento descrito en la patente francesa 2.221.405).

10 Las partículas esferoidales de alúmina empleadas según el procedimiento del invento pueden obtenerse igualmente por precipitación de un gel de alúmina a un pH comprendido entre 7 y 10,5, maduración del precipitado a un pH comprendido entre 10 y 11, homogeneización y atomización a 250-550°C de la pasta obtenida y después calcinación. (Procedimiento descrito en la patente de Gran Bretaña 888.772).

15 Las partículas esferoidales de alúmina empleadas según el procedimiento del invento pueden obtenerse igualmente por precipitación de un aluminato alcalino con un ácido mineral a una temperatura comprendida entre 30 y 75°C, maduración en un segundo reactor a 35-70°C a un pH próximo a 7, recirculación de la pasta obtenida en el reactor de la mezcla, filtración, lavado, secado del producto por atomización y luego calcinación. (Procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 3.630.670).

20

25 De una manera general, las partículas esferoidales de alúmina pueden prepararse por deshidratación rápida en una corriente de gas caliente de suspensiones acuosas de boehmita ultrafina, pseudo-boehmita y/o alúmina amorfa y luego calcinación. Sin embargo, este tratamiento no conduce siempre después de secado y calcinación a partículas que poseen la microporosidad deseada, según el procedimiento del invento. Para remediar este problema, las partículas esferoida-

les de alúmina empleadas según el procedimiento del invento pueden obtenerse igualmente por tratamiento con una base descomponible en productos volátiles de dispersiones acuosas de boehmita ultrafina, pseudo-boehmita y/o alúmina amorfa con el fin de conferirle la microporosidad deseada. El tratamiento de la dispersión se efectúa antes de las etapas de secado y calcinación de forma que se lleve el pH del medio de tratamiento a un valor próximo a 9 y, preferiblemente, comprendido entre 8 y 9,5. Las bases descomponibles en productos volátiles que se pueden emplear son principalmente amoníaco, carbonato de amonio y aminas; la expresión descomponible en productos volátiles significa que estas bases se eliminan del producto tratado durante las operaciones subsiguientes de secado y calcinación.

Según un modo de realización preferido del invento se utilizarán partículas esferoidales de alúmina preparadas según el procedimiento siguiente: se prepara una suspensión acuosa de alúmina al menos parcialmente en forma de boehmita ultrafina por tratamiento de un polvo de alúmina activa que presenta una estructura mal cristalizada y/o amorfa en un medio acuoso que tiene un pH inferior a 9, se efectúa eventualmente el tratamiento de la suspensión con una base descomponible en productos volátiles tal como se ha descrito antes, se seca la suspensión preferiblemente por atomización de forma que se pueda regular la granulometría del producto, y luego se calcina el producto obtenido a una temperatura comprendida entre aproximadamente 550 y 1100°C.

El polvo de alúmina activa empleado en este modo de realización preferido del procedimiento del invento se obtiene, preferiblemente, por deshidratación rápida de hi-

dróxidos u oxihidróxidos de aluminio y más particularmente, de hidrargillita en una corriente de gas caliente; esta deshidratación puede realizarse en cualquier aparato apropiado con ayuda de una corriente de gas caliente, variando la temperatura de entrada del gas en el aparato generalmente alrededor de 400 a 1200°C, estando comprendido generalmente el tiempo de contacto del hidróxido o del oxihidróxido con el gas caliente entre una fracción de segundo y 4-5 segundos; dicho procedimiento de preparación de polvo de alúmina activa ha sido descrito principalmente en la patente francesa 1.108.011.

Se entiende por alúmina de estructura mal cristalizada, una alúmina tal que el análisis por rayos X da un diagrama que no presenta más que una o algunas rayas difusas correspondientes a las fases cristalinas de las alúminas de transición a baja temperatura, es decir esencialmente las fases η , θ , ϵ , γ .

Se entiende por alúmina de estructura amorfa, una alúmina tal que el análisis por rayos X no descubre ninguna raya característica de una fase cristalina cualquiera.

La superficie específica de la alúmina activa empleada varía generalmente entre alrededor de 200 y 400 m²/g, el diámetro de las partículas está comprendido generalmente entre aproximadamente 0,1 y 300 micras y preferiblemente, entre 1 y 120 micras, la pérdida al fuego de dicha alúmina medida por calcinación a 1000°C varía generalmente entre 3 y 15%, lo que corresponde a una relación molar H₂O/Al₂O₃ comprendida entre 0,17 y 0,85.

Esta alúmina puede emplearse tal cual o haberse tratado de forma que su contenido en sosa expresado en Na₂O

sea inferior a 1000 ppm.

Esta alúmina puede haber sido triturada o no; puede ser ventajoso emplear polvo de alúmina activa constituida por partículas que tienen un diámetro comprendido entre aproximadamente 1 y 20 micras.

El tratamiento del polvo de alúmina activa puede realizarse en fase vapor o en fase líquida. Se realiza, preferiblemente, en fase líquida.

Además, el tratamiento se lleva a cabo con agitación.

El medio acuoso utilizado puede estar constituido por agua y/o cualquier ácido y/o sal que se disocia en agua, liberando un anión, para dar una solución que tiene un pH inferior a 9, siendo el anión preferiblemente un anión monovalente.

Los ácidos empleados pueden ser ácidos fuertes o ácidos débiles, solubles en agua. Pueden ser minerales u orgánicos; entre los ácidos orgánicos convienen los ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos y halogenados, solubles en agua. Los ácidos que se pueden emplear son principalmente: ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido yódico, ácido bromhídrico, ácido fórmico, acético, propanoico, butanoico, oxálico, maleico, succínico, glutárico, ácidos cloro- y bromo-acéticos.

Entre las sales que se pueden emplear, se pueden citar las que comprenden los aniones nitrato, cloruro, formiato, acetato, oxalato, y más particularmente los nitratos de amonio, sodio y aluminio, acetato de amonio, cloruro de amonio y formiato de amonio.

La concentración de alúmina en el medio acuoso ex

presada en Al_2O_3 es inferior a aproximadamente 50% en peso y, preferiblemente, está comprendida entre 2 y 20%.

La relación de las concentraciones molares entre el anión y la alúmina puede variar en grandes límites; sin embargo, es preferible una relación inferior a 6.

La temperatura de tratamiento del polvo de alúmina activa es superior a aproximadamente 80°C y, preferiblemente, está comprendida entre 120 y 225°C y, más particularmente, entre 130 y 180°C . El tratamiento se efectúa preferiblemente a reflujo o en un autoclave para evitar las salidas de reactivos y agua. En estas condiciones, la presión es superior a la presión atmosférica y está comprendida entre 1 y 25 bares, y más particularmente entre 2,5 y 10 bares.

El tiempo de reacción debe ser suficiente para que se desarrolle la boehmita ultrafina buscada en las condiciones del medio y de la temperatura dadas. En las condiciones preferidas, este tiempo varía generalmente entre alrededor de 2 y 72 horas y más particularmente entre 6 y 24 horas. Puede observarse que este tiempo puede ser reducido cuando aumenta la temperatura. La temperatura y el tiempo de reacción influyen principalmente sobre el índice de boehmita ultrafina obtenido.

Así se obtiene una suspensión acuosa de alúmina al menos parcialmente en forma de boehmita ultrafina.

La parte cristalizada de esta alúmina puede caracterizarse por la difracción X y por microscopía electrónica de alta resolución como que es boehmita ultrafina, cuyas diferentes características han sido descritas antes.

Según las condiciones empleadas, las boehmitas ul

trafinas obtenidas están constituidas de monocristales cuyas morfologías dominantes detectadas por los diagramas de Debye-Scherrer, pueden evolucionar desde las formas fibri-
lares a las formas laminares en las que se dan las diversas
5 características antes citadas.

Según el procedimiento del presente invento, la alúmina que constituye las partículas esferoidales empleadas en la mezcla debe estar, preferiblemente, en al menos una de las formas gamma, delta, zeta, es decir que los pro-
10 ductos que provienen de los diversos procedimientos de fabricación descritos principalmente antes, deben haber sido calcinados a una temperatura comprendida entre aproximadamente 550 y 1100°C. La introducción en la mezcla de las par-
tículas esferoidales calcinadas a 550-1100°C permite limi-
15 tar la contracción durante la calcinación del producto final; igualmente permite, eligiendo la temperatura de calci-
nación de las partículas esferoidales próxima a la de la uti-
lización de los productos finales, evitar un envejecimiento
térmico excesivo de los productos finales durante su utili-
20 zación. Así, según un modo de empleo particular del inven-
to, y si se desean bolas de alúmina de doble porosidad que presentan una excelente estabilidad térmica a altas tempe-
raturas, es preferible emplear en la mezcla partículas es-
feroidales de alúmina calcinadas a alta temperatura, estan-
25 do entonces la alúmina esencialmente en forma delta y/o ze-
ta.

Según la segunda etapa del procedimiento según el invento, se ponen en forma por coagulación las gotas de la mezcla. La puesta en forma esferoidal y la gelificación de las gotas puede obtenerse por diversos métodos y principal-
30

mente por los procedimientos descritos a continuación.

Según un primer procedimiento las gotas de la mezcla se introducen en un líquido no miscible con agua de tal forma que las gotas forman partículas sensiblemente esféricas, estas partículas son coaguladas simultánea y/o posteriormente a la puesta en forma esferoidal por un agente gelificante que suprime los ligandos estabilizadores.

El líquido no miscible con agua puede ser tal que las gotas caigan (densidad del líquido inferior a la densidad de las gotas) o suban (densidad del líquido superior a la densidad de las gotas) en el líquido de tratamiento; como ejemplo de líquidos no miscibles con agua que convienen a los fines del procedimiento del invento, se pueden citar principalmente petróleo, queroseno, dodecílbenzeno, tricloroetileno, percloroetileno, disolventes orgánicos, hidrocarburos y aceites minerales en general.

El agente gelificante que retira los ligandos estabilizadores puede ser principalmente amoníaco, carbonato de amonio, aminas de cadena larga (principalmente las comercializadas con la marca Primène), hexametilentetraamina, urea.

Las gotas así tratadas se recuperan de su medio de puesta en forma y/o de coagulación.

Según un modo de realización preferido del invento, las gotas de la mezcla se introducen en una columna que contiene una fase superior constituida por petróleo y una fase acuosa inferior constituida por una solución de amoníaco. La puesta en forma se efectúa en la fase superior y la gelificación esencialmente en la fase inferior. La temperatura del petróleo es generalmente próxima a la temperatura

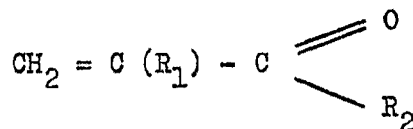
ambiente. La solución de amoníaco debe tener su pH mantenido por debajo de aproximadamente 9. El tiempo de permanencia de las gotas en amoníaco es de algunos minutos y generalmente inferior a alrededor de 15 minutos. En estas condiciones, las bolas recogidas son suficientemente sólidas y no se deforman durante las manipulaciones subsiguientes. Dos nuevas ventajas del procedimiento según el invento aparecen principalmente para esta etapa de puesta en forma esferoidal y de gelificación: la puesta en forma se efectúa a temperatura ambiente y además la gelificación se realiza muy rápidamente, así que no es absolutamente necesario según este procedimiento realizar un envejecimiento subsiguiente de las bolas en una solución básica, las cuales presentan una solidez suficiente, después de un corto tiempo de permanencia en la fase amoniaca.

Según un segundo procedimiento, las gotas de la mezcla se introducen (se ponen en suspensión) en un líquido no miscible, susceptible de retirar el agua de las gotas. Este líquido no miscible extrae el agua de las gotas y origina la gelificación de éstas en forma esferoidal, se puede utilizar por ejemplo 2-etil-1-hexanol o un alcohol alifático de cadena larga comercializado con la marca Octylol. Las principales etapas así como un dispositivo de realización de este procedimiento están descritos principalmente en los artículos de P.A. Haas, FG. Kitts y H. Bentler en Chemical Engineering Progress Symposium series 1967, 63, nº 80, p. 16-27 y I. Amato y D Martorana en Rev. Int. Hautes Temp. et Refract. 1972 t : 9 p 197-204.

Según un tercer procedimiento, se mezcla la mezcla obtenida según la etapa A) del procedimiento del inven

to con al menos un monómero hidrosoluble cuyo polímero no reticulado es soluble en agua o forma un gel, se dispersa a continuación la mezcla obtenida en forma de gotas en un medio fluido caliente en el que se produce una polimerización sustancial del monómero. El monómero puede ser un compuesto acrílico de fórmula general.

10



en la que R_1 es H o el radical metilo, R_2 es un radical OR_3 o NR_3R_4 en el que R_3 y R_4 representan H o un radical hidrófilo, principalmente un radical hidroxialcoholo que contiene en particular de 1 a 2 átomos de carbono o un radical metoximetilo. Las principales etapas de este procedimiento han sido descritas principalmente en las patentes francesas N^{os} 2.261.056 y 2.261.057.

Las bolas obtenidas se separan a continuación de su medio de gelificación y luego se secan y calcinan a una temperatura comprendida entre alrededor de 550 y 1100°C.

Las bolas obtenidas presentan un volumen poroso total comprendido entre aproximadamente 0,55 y 1,7 cm^3/g ; estando comprendido su volumen microporoso (constituido por los poros de diámetro inferior a 0,06 micras) entre aproximadamente 0,5 y 1 cm^3/g , estando comprendido su volumen macroporoso (constituido por los poros de diámetro superior a 0,06 micras) entre aproximadamente 0,05 y 0,7 cm^3/g ; estando comprendido el diámetro medio de los macroporos entre

0,1 y 10 micras; estando comprendida la superficie específica de estas bolas entre aproximadamente 80 y 350 m²/g (método BET, productos secados a 110°C), siendo su resistencia a la rotura superior a 1 kg; estando la alúmina esencialmente en forma de al menos una de las fases incluidas en el grupo constituido por eta, gamma, delta, zeta.

Sin limitar el presente invento a la teoría, parece que la doble porosidad de las bolas según el invento sea tal que su microporosidad proviene de la microporosidad de las partículas esferoidales de la alúmina y del sol empleado y que su macroporosidad resulta de los vacíos interparticulares de la mezcla. Dicho de otra manera, el edificio microporoso proviene del conjunto de las partículas microporosas, la compacidad del apilamiento y la repartición granulométrica de estas partículas determinan el volumen macroporoso y el tamaño de los macroporos. Es una de las ventajas presentadas por el procedimiento según el presente invento que permite obtener productos ligeros (es decir que poseen un gran volumen poroso) de doble porosidad, muy sólidos, sin adición de agente porógeno y esto jugando bien sobre la microporosidad o bien sobre la macroporosidad. Se puede pensar que el sol empleado no obtura generalmente los vacíos interparticulares (lo que permite asegurar una cierta macroporosidad del edificio) y asegura suficientemente las uniones entre las partículas para obtener un producto muy sólido que presenta además un apilamiento muy homogéneo de las partículas.

Además, las bolas del invento presentan una doble porosidad, es decir que un cierto volumen llamado macroporoso está constituido por poros de diámetro superior a 0,06

micras y que un cierto volumen llamado microporoso está constituido por poros de diámetro inferior a 0,06 micras. El procedimiento del invento permite fabricar bolas que tienen microporos y macroporos cuyos diámetros varían entre grandes límites; es posible en particular fabricar productos bimodales en los que se puede hacer variar independientemente los diámetros y/o los volúmenes de los microporos y de los macroporos. Aparece así una ventaja suplementaria del procedimiento del invento en la facilidad de regular la repartición porosa del producto deseado en función principalmente de las características necesarias para la aplicación considerada.

La superficie específica medida por el método BET de las bolas obtenidas según el procedimiento del invento está comprendida entre aproximadamente 80 y 350 m²/g. Su resistencia a la rotura es superior a aproximadamente 1 kg. Esta resistencia se determina como la media aritmética en 10 ensayos de la fuerza necesaria para aplastar una bola que tiene un diámetro de aproximadamente 3,5 mm por aplicación de una fuerza continua y progresiva a partir de la carga 0.

El procedimiento según el presente invento permite obtener bolas que presentan una granulometría apretada, lo que se traduce por la obtención de una pérdida de carga mínima y una actividad catalítica óptima durante su empleo.

De una manera general, las bolas obtenidas según el procedimiento del invento tienen una resistencia a la atrición (desgaste por rozamiento) notable. Se pueden alcanzar resistencias a la atrición extremadamente fuertes del orden de 100%.

Además, la estabilidad térmica de las bolas obte-

nidas según el procedimiento del invento es excelente. En particular, su superficie específica medida después de una calcinación de 24 horas 982°C es generalmente superior a 90 m²/g; después de dicho tratamiento térmico, su resistencia a la atrición y su solidez no están prácticamente afectadas y su contracción se mantiene generalmente inferior al 4%.

Las bolas según el invento pueden emplearse en adsorción o en catálisis, y en particular en las reacciones en las que debe ser importante la difusión debido a los macroporos. Así, las bolas de alúmina ligeras de doble porosidad del invento pueden utilizarse como catalizador o soporte de catalizador para efectuar diversas reacciones tales como, por ejemplo: deshidratación, hidrosulfuración, hidrodeshnitricación, desulfuración, deshidrohalogenación, reformación, reformación con vapor, craqueo, hidrocraqueo, hidrogenación, deshidrogenación, deshidrociclisación de hidrocarburos u otros compuestos orgánicos, reacciones de oxidación y/o de reducción, reacción de Claus. Las bolas según el invento son particularmente eficaces como soporte de catalizador para el tratamiento de los gases de escape de los motores de combustión interna o de la purificación de los gases residuales industriales. Cuando se utilizan como soportes catalizadores para el tratamiento de gases de escape de los motores de combustión interna, su asociación con los metales preciosos del grupo VIII principalmente, conduce a catalizadores de comportamiento extremadamente buenos y que poseen una excelente estabilidad térmica, en este caso en particular, puede ser ventajoso, teniendo en cuenta las temperaturas de utilización que se emplean en el procedimien-

to del invento, partículas esferoidales de alúmina esencialmente en forma delta y/o zeta.

Además, como es bien conocido por los expertos en la técnica, los soportes de alúmina según el invento pueden estabilizarse ventajosamente para poseer una mejor resistencia a las altas temperaturas. Los agentes estabilizantes pueden elegirse principalmente entre al menos unos de los elementos incluidos en el grupo que comprende: alcalino-térreos, sílice, tierras raras.

Los ejemplos siguientes, dados no limitativos, ilustran el invento sin limitar su alcance:

Ejemplo 1:

Se preparan bolas de alúmina de doble porosidad según el invento aplicando el modo operatorio general siguiente, cuyos datos se recogen en la Tabla 1 siguiente.

Por una parte, se prepara un sol de boehmita ultrafina de la forma siguiente:

Se procede a la fabricación de una torta de gel de alúmina por precipitación de forma continua, de una solución de aluminato de sodio, que presenta una relación ponderal $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ de aproximadamente 1,08 y una concentración de 100 g/l expresada en Al_2O_3 con una solución de ácido nítrico de concentración tal que la suspensión valore aproximadamente 50 g/l de alúmina expresada en Al_2O_3 y que la relación contada molecularmente $\text{NO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sea de 0,16. El pH de la precipitación se sitúa en aproximadamente 9, se filtra con succión, se filtra y se lava la torta de gel así preparada. Se trata a 115°C durante 24 horas esta torta en un autoclave agitado. El producto obtenido se presenta en for-

ma de pasta que contiene 12% de alúmina contada en Al_2O_3 .

La superficie específica, medida por el método BET, de este producto secado en estufa a $110^\circ C$, es de aproximadamente $300 \text{ m}^2/\text{g}$, la superficie geométrica de este producto medida después de secado obtenido por dispersión en isopropanol, destilación azeotrópica y luego evaporación del isopropanol es de aproximadamente $550 \text{ m}^2/\text{g}$. La fotografía de este producto obtenido en el microscopio electrónico muestra estar constituido de boehmita ultrafina completamente fibrilar compuesta de monocristales en forma de planos reticulares largos y muy estrechos que se asocian a menudo en haces, teniendo los monocristales una dimensión longitudinal que alcanza aproximadamente 500 a 1000 \AA ; siguiendo las otras dos direcciones, si se asimilan los monocristales a cilindros, se puede deducir que la superficie específica medida por el método BET de estos monocristales tiene un diámetro medio de 55 \AA . El diagrama Debye-Scherrer de este producto presenta reflexiones (hkl) ausentes, un halo (012) y una reflexión neta (200).

Por otra parte, se preparan partículas esferoidales de alúmina según uno de los procedimientos 1, 2, 3 descritos a continuación:

1) Se precipita de forma continua en un reactor a un pH mantenido a 8,7 y a una temperatura de $35^\circ C$, una solución de aluminato de sodio con 100 g/l de alúmina calculada como Al_2O_3 por una solución de ácido nítrico N. La suspensión del gel de alúmina salida del reactor se envía para homogeneización a un recipiente tampón igualmente mantenido a $35^\circ C$ donde se envía sobre un filtro, la torta obtenida se lava con agua permutada hasta la desaparición de los iones

en el filtrado, y luego se filtra con succión. La torta filtrada con succión se vuelve a poner entonces en suspensión por agitación en agua permutada de forma que pueda pulverizarse por medio de un tubo en la parte baja de un aparato de deshidratación. La temperatura de entrada de los gases es de 650°C, su temperatura de salida de 300°C, el tiempo de contacto es de aproximadamente 1 segundo. Las partículas esferoidales obtenidas tienen un diámetro inferior a aproximadamente 50 micras y el 70% de estas partículas tienen un diámetro inferior a 16 micras. Estas partículas se calcinan a 950°C durante 1 hora, estando entonces la alúmina esencialmente en forma zeta. Estas partículas presentan un volumen poroso de 0,90 cm³/g y una superficie específica de 140 m²/g.

2) Se prepara una alúmina activa por deshidratación rápida de hidrargillita en un reactor de levantamiento con ayuda de una corriente de gases calientes cuya temperatura de entrada es de aproximadamente 800°C, el tiempo de contacto es de aproximadamente medio segundo. Esta alúmina presenta una superficie específica de 300 m²/g, una pérdida al fuego del 4%, el diagrama de rayos X muestra que se trata de un alúmina de estructura mal cristalizada que presenta principalmente rayas difusas hacia 2,40 Å y 1,40 Å comunes a las alúminas de transición gamma, eta, ji. La dimensión de las partículas es tal que el 70% tiene un diámetro interior a 17 micras.

Se introducen 50 g de alúmina activa en un autoclave que contiene 1 litro de una solución acuosa de ácido nítrico que presenta un pH de 0,85 de tal manera que la relación molar NO₃/Al₂O₃ sea igual a 0,3. El autoclave se agita, se calienta 8 horas a 130°C.

Se obtiene una suspensión de alúmina que contiene boehmita ultrafina en forma fibrilar con un índice de transformación de aproximadamente el 40% .

5 El examen al microscopio electrónico por transmisión de esta suspensión de alúmina muestra que se trata, para la parte cristalizada, de boehmita ultrafina completamente en forma fibrilar compuesta de planos reticulares largos y estrechos cuya longitud es de aproximadamente 2000 a 2500 Å, y cuyas otras dos dimensiones están comprendidas entre aproximadamente 20 y 50 Å.

10 Se seca la suspensión de alúmina por atomización en una corriente de gas caliente que presenta una temperatura de entrada comprendida entre aproximadamente 700 y 800°C.

15 Las partículas esferoidales obtenidas se calcinan a continuación a 950°C, la alúmina se cristaliza esencialmente en la fase Z. El producto presenta una superficie específica de 110 m²/g y un volumen poroso de 0,48 cm³/g. Su granulometría es tal que el 50% de las partículas tienen un diámetro ϕ comprendido alrededor de un valor medio $\phi_M = 7$ micras tal que $\phi = \phi_M \pm 20\% \phi_M$.

20 3) La suspensión de boehmita fina obtenida en 2 se diluye y trata por una solución amoniacal de forma que se lleve su pH a aproximadamente 9, la suspensión se seca a continuación y se calcina en las mismas condiciones que se ha descrito antes en 2), las partículas obtenidas presentan el mismo reparto granulométrico y la misma superficie específica, su volumen poroso es de 0,60 m³/g.

25 Se mezcla el sol de boehmita ultrafina con diversas proporciones de partículas esferoidales de alúmina preparada respectivamente según los procedimientos 1, 2, 3 a un

pH comprendido entre 6 y 7.

Se forman gotas de esta mezcla por medio de tubos calibrados que presentan un diámetro interior de aproximadamente 2,5 mm: Las gotas que caen en una columna de 600 mm de diámetro que contiene una capa de petróleo de aproximadamente 6 cm flotando sobre una solución amoniaca de concentración aproximada 20 g/l. El tiempo de permanencia de las partículas en la solución amoniaca es de aproximadamente 2 minutos. Las gotas se redondean en el petróleo y gelifican en la solución amoniaca. Las bolas recogidas son muy rígidas y experimentan sin deformación las operaciones de transvase, se secan a continuación y calcinan a 950°C durante 1 hora. Presentan un diámetro de aproximadamente 3,5 a 4 mm.

Las características de las bolas obtenidas se dan en la Tabla 1 siguiente.

Ejemplo 2 :

Se preparan bolas de alúmina de doble porosidad del invento empleando el mismo sol de boehmita ultrafina que el descrito en el Ejemplo 1 y partículas esferoidales de alúmina cuyas características se recogen en la Tabla 2.

Se trabaja de manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, las características de las bolas obtenidas se dan en la Tabla 2.

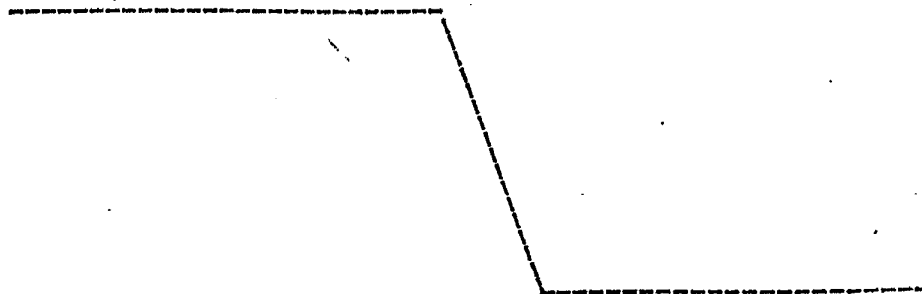


TABLA 1

		Partículas esferoidales			
		1	2	3	
5	Sol de partida	Concentración de alúmina calculada en Al_2O_3	12	12	12
10	Partículas esferoidales	Fase de la alúmina	Zeta	Zeta	Zeta
		Volumen microporoso en cm^3/g	0,90	0,48	0,60
		Superficie específica en m^2/g	150	110	110
		Diámetro medio de las partículas ϕ_M en μ	9,5	7	7
15	Mezcla Puesta en forma	pH	6	7	7
		Proporción de partículas esferoidales con relación al sol de partida (con relación a los sólidos totales calculados en Al_2O_3)	50	76	76
		Temperatura de calcinación de las bombas en $^{\circ}C$	950	950	950
20					
25					

TABLA 1 (continuación)

		Partículas esferoidales		
		1	2	3
5				
	Volumen poroso total en cm^3/g	0,90	0,85	1,16
	Volumen microporoso en cm^3/g	0,80	0,50	0,62
10	Características de las bolas obtenidas			
	Volumen macroporoso en cm^3/g	0,10	0,35	0,54
	Diámetro medio de los macroporos en μ	1,2	1,7	1,7
15	Superficie específica en m^2/g	150	100	99
	Resistencia a la rotura en kg	5	6	4,5

20

TABLA 2

		Partículas esferoidales			
		4	5	6	7
25	Sol. de partida				
	Concentración en alúmina calculada en Al_2O_3	12	12	12	12

TABLA 2 (continuación)

		Partículas esferoidales			
		4	5	6	7
5	Fase de la alúmina	Zeta	Zeta	Zeta	Zeta
	Volumen microporoso en cm^3/g	0,60	0,60	0,60	0,60
10	Superficie específica en m^2/g	110	110	110	110
	Diámetro medio de las partículas ϕ_M en μ	12	7	7	4
15	pH	7	7	7	7
	Proporción de partículas esferoidales con relación al sol de partida (con relación a los sólidos totales calculados en Al_2O_3)	76	90	40	76
20	Temperatura de calcinación de las bolas en $^{\circ}\text{C}$	950	950	950	950
25					

30

22020

TABLA 2 (continuación)

		Partículas esferoidales			
		4	5	6	7
5	Volumen poroso total en cm^3/g	1,20	1,30	0,70	0,80
10	Volumen micro poroso en cm^3/g	0,60	0,60	0,60	0,60
	Volumen macro poroso en cm^3/g	0,60	0,70	0,10	0,20
15	Diámetro medio de los macroporos en μ	4	1,5	0,5	0,5
	Superficie específica en m^2/g	100	100	100	100
20	Resistencia a la rotura en kg	2	1,5	6,5	7

25

TABLA 2 (continuación)

		Partículas esferoidales				
		8	9	10	11	
5	Sol de partí- da	Concentración en alúmina calcula- da en Al_2O_3	12	12	12	15
10	Partí- culas esfe- roi- da- les	Fase de la alúmi- na	gamma	delta	Zeta	Zeta
		Volumen micropo- roso en cm^3/g	0,65	0,65	0,65	0,65
		Superficie espe- cífica en m^2/g	160	90	110	110
		Diámetro medio de las partícu- las ϕ_M en μ	7	7	7	7
15	Mez- cla Pues- ta en for- ma	pH	4	4	4	4
		Proporción de partículas es- feroidales con relación al sol de par- tida (con re- lación a los sólidos tota- les calcula- dos en Al_2O_3)	76	76	76	76
		Temperatura de calcinación de las bolas en $^{\circ}C$	950	950	950	950
20						
25						

25

30
22020

TABLA 2 (continuación)

		Partículas esferoidales			
		8	9	10	11
5	Volumen poroso total en cm^3/g	1,10	1,10	1,10	1,10
	Volumen microporoso en cm^3/g	0,75	0,75	0,75	0,75
10	Volumen macroporoso en cm^3/g	0,35	0,35	0,35	0,35
	Diámetro medio de los macroporos en μ	1	1,5	1,5	1,5
	Superficie específica en m^2/g	110	90	100	100
15	Resistencia a la rotura en kg	4,4	4,5	4	5

20

25

REIVINDICACIONES

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

15

20

25

1ª. Procedimiento de fabricación de bolas de alúmina de doble porosidad, caracterizado porque: A) se mezcla a un pH inferior de 7,5; por una parte un sol de boehmita ultrafina o pseudoboehmita, estando exento el sol de boehmita de alúmina amorfa, estando comprendida la concentración en peso del sol expresada en Al_2O_3 entre 5 y 25% y, por otra parte, en una proporción comprendida entre aproximadamente 30 y 95% en peso (con relación a los sólidos totales), de partículas esferoidales de alúmina esencialmente en forma de al menos una de las fases incluidas en el grupo constituido por beta, gamma, delta, zeta, presentando estas partículas un volumen microporoso comprendido entre aproximadamente 0,4 y 1 cm^3/g , una superficie específica comprendida entre aproximadamente 100 y 350 m^2/g , estando comprendido el diámetro de las partículas entre aproximadamente 1 y 50 micras; B) se pone en forma esferoidal y se gelifican gotas de la mezcla; C) se recuperan las bolas gelificadas que se secan y se calcinan a una temperatura comprendida entre aproximadamente 550 y 1100°C.

2ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el pH de la mezcla está comprendido entre 3 y 7.

3ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, ca
racterizado porque los boehmitas ultrafinas empleadas están
constituidas por monocristales cuyas morfologías dominantes
detectadas por los diagramas Debye-Scherrer pueden evolucionar
de las formas fibrilares a las formas laminares.

4ª. Procedimiento según la reivindicación 3ª, ca
racterizado porque el diagrama Debye-Scherrer de las boehmi
tas ultrafinas fibrilares, empleadas, muestra que el produc
to es una boehmita que presenta monocristales de desarrolla
dos esencialmente en una sola dirección cristalográfica en
forma de planos reticulares largos y estrechos (reflexiones
(020) y (125) muy atenuadas (105) normalmente intensas) has
ta monocristales en forma de planos reticulares largos y
muy estrechos (reflexiones (hkl) ausentes, halo (012) y re
flexión neta (200)), los cristallitos tienen una longitud
comprendida entre aproximadamente 500 y 5000 Å, siguiendo
las otras direcciones sus dimensiones están comprendidas en
tre aproximadamente 10 y 100 Å, estos productos secados a
110°C presentan superficies específicas comprendidas entre
aproximadamente 100 y 600 m²/g.

5ª. Procedimiento según la reivindicación 3ª, ca
racterizado porque el diagrama Debye-Scherrer de las boehmitas
ultrafinas laminares empleadas hace aparecer numerosas re
flexiones características de unas caras tabulares que pre
sentan incluso el crucero (002) correspondiente a los pla
nos oxidrilos de las boehmita bien cristalizada en forma de
plaquitas rómbicas (reflexiones (002) y (105) parcialmente
extinguidas, (008) totalmente extinguida); plaquita rómbica
alargada probablemente según la dirección (110) (doblete
(020), (105) no resuelta, reflexiones (002) y (008) normal-

mente intensas); planos reticulares largos y alargados (reflexiones (002) parcialmente extinguidos, (008) y (105) totalmente extinguidos; el método de Warren aplicado a estas boehmitas ultrafinas laminares muestran que los cristalitas que presentan al menos dos dimensiones de crecimiento, comprendidas entre aproximadamente 100 y 5000 Å, estando comprendido el espesor de los cristalitas que constituyen la tercera dimensión entre aproximadamente 20 y 100 Å; estos productos secados a 110°C presentan superficies específicas comprendidas entre aproximadamente 100 y 300 m²/g.

6ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el sol de boehmita ha sido obtenido por calentamiento de una dispersión acuosa de alúmina en presencia de un radical de ácido fuerte monovalente, habiendo sido preparada la dispersión acuosa de alúmina a partir de cloruro básico de aluminio, nitrato básico de aluminio, hidróxido de aluminio, gel de alúmina o soluciones coloidales de alúmina.

7ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el sol de boehmita ultrafina ha sido obtenido por desarrollo a una temperatura comprendida entre 60 y 150°C de una suspensión o de una torta de gel de alúmina hidratada amorfa que contiene hasta 35% en peso de alúmina calculada como Al₂O₃; y con relación a esta alúmina calculada en moléculas de Al₂O₃, una cantidad de iones ácidos monovalentes que varían de 0,05 a 0,5, durante un tiempo de 15 horas a 10 días; habiéndose obtenido la torta por filtrado con succión, lavado y filtrado del gel de alúmina precipitado de forma continua a un pH comprendido entre 8 y 9 a partir de una solución de aluminato de sodio y ácido nítri-

co.

5 8a. Procedimiento según la reivindicación 1a, ca-
racterizado porque la pseudo-boehmita empleada se elige en-
tre el grupo constituido por pseudo-boehmitas b, a y recris-
talizadas.

9a. Procedimiento según la reivindicación 1a, ca-
racterizado porque las partículas esféricas tienen un vo-
lumen microporoso comprendido entre 0,7 y 1 cm³/g.

10 10a. Procedimiento según la reivindicación 1a, ca-
racterizado porque al menos el 50% de las partículas esfe-
roidales tienen un diámetro ϕ_M comprendido alrededor de un
valor medio ϕ_M tal que $\phi = \phi_M \pm 20\% \phi_M$.

15 11a. Procedimiento según la reivindicación 1a, ca-
racterizado porque las partículas esféricas han sido tri-
turadas.

20 12a. Procedimiento según la reivindicación 1a, ca-
racterizado porque las partículas esféricas de alúmina
han sido preparadas por precipitación de una solución acuo-
sa de una sal de aluminio por una solución de aluminato al-
calino, atomización del precipitado obtenido y luego vuelta
a poner en suspensión en una solución acuosa que tiene un
pH comprendido entre 4,5 y 7, atomización y secado de la
pasta de alúmina obtenida y luego lavado, secado y calcina-
ción a una temperatura comprendida entre 550 y 1100°C.

25 13a. Procedimiento según la reivindicación 1a, ca-
racterizado porque las partículas esféricas de alúmina
han sido preparadas por precipitación de un gel de alúmina
a un pH comprendido entre 7,5 y 11, lavado, filtrado con
succión, nueva puesta en suspensión y luego deshidratación
rápida de una corriente de gas caliente a una temperatura

de entrada comprendida entre aproximadamente 350 y 1000°C, y luego calcinación a una temperatura comprendida entre 550 y 1100°C.

5 14a. Procedimiento según la reivindicación 1a, ca
racterizado porque las partículas esferoidales de alúmina
han sido preparadas por precipitación de un gel de alúmina
a un pH comprendido entre 7 y 10,5, maduración del precipi-
tado a un pH comprendido entre 10 y 11, homogeneización y
atomización a 250-550°C de la pasta obtenida, y luego calci-
10 nación a una temperatura comprendida entre 550 y 1100°C.

15 15a. Procedimiento según la reivindicación 1a, ca
racterizado porque las partículas esferoidales de alúmina
han sido preparadas por precipitación de un aluminato alcali-
no con un ácido mineral a una temperatura comprendida entre
30 y 75°C, maduración en un segundo reactor a 30-75°C a un
pH próximo a 7, recirculación de la pasta obtenida en el
reactor de mezcla, filtración, lavado, secado por atomiza-
ción y luego calcinación a una temperatura comprendida en-
tre 550 y 1100°C.

20 16a. Procedimiento según la reivindicación 1a, ca
racterizado porque las partículas esferoidales de alúmina
han sido preparadas por atomización y luego calcinación a
una temperatura comprendida entre 550 y 1100°C de suspensio-
nes acuosas de boehmita ultrafina, pseudo-boehmita y/o alúmi-
25 na amorfa.

30 17a. Procedimiento según la reivindicación 1a, ca
racterizado porque las partículas esferoidales de alúmina
han sido preparadas por tratamiento con una base descomponi-
ble en productos volátiles de dispersiones acuosas de boeh-
mita ultra-fina, pseudo-boehmita y/o alúmina amorfa, y luego
22020

secado y calcinación a una temperatura comprendida entre 550 y 1100°C.

5 18ª. Procedimiento según la reivindicación 17ª, caracterizado porque el tratamiento por la base descomponible se efectúa llevando el pH de la dispersión a un valor comprendido entre aproximadamente 8 y 9,5.

10 19ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las partículas esferoidales de alúmina se han obtenido según el procedimiento que comprende las etapas siguientes: preparación de una dispersión acuosa de alúmina al menos parcialmente en forma de boehmita ultrafina por tratamiento de un polvo de alúmina activa que presenta una estructura mal cristalizada y/o amorfa en un medio acuoso que tiene un pH inferior a 9; tratamiento eventual de la suspensión con una base descomponible en productos volátiles; atomización de la suspensión; calcinación a una temperatura comprendida entre 550 y 1100°C.

15 20ª. Procedimiento según la reivindicación 19ª, caracterizado porque el polvo de alúmina activa empleada ha sido obtenida por deshidratación rápida de hidróxidos u oxihidróxidos de aluminio en una corriente de gas caliente.

20 21ª. Procedimiento según la reivindicación 19ª, caracterizado porque el medio acuoso está constituido por agua y/o por cualquier ácido y/o sal que se disocia en agua, liberando un anión, para dar una solución que tiene un pH inferior a 9.

25 22ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la puesta en forma y la gelificación de las gotas de la mezcla se realiza por introducción de las gotas en un líquido no miscible con el agua, de tal ma-

nera que las gotas forman bolas, estas bolas se coagulan simultáneamente y/o posteriormente con un agente gelificante que retira los ligandos establecidos.

5 23ª. Procedimiento según la reivindicación 22ª, caracterizado porque el líquido no miscible con agua se elige entre el grupo que comprende: petróleo, queroseno, dodecibenceno, tricloroetileno, disolventes orgánicos, hidrocarburos y aceites minerales en general.

10 24ª. Procedimiento según la reivindicación 22ª, caracterizado porque el agente gelificante se elige entre el grupo que comprende: amoníaco, carbonato de amonio, aminas de cadenas largas, hexamtilen-tetraamina, urea.

15 25ª. Procedimiento según la reivindicación 22ª, caracterizado porque las gotas de la mezcla se introducen en una columna que contiene una fase superior constituida por petróleo y una fase acuosa inferior constituida por una solución de amoníaco; la puesta en forma se efectúa en la fase superior y la gelificación esencialmente en la fase inferior; la temperatura del petróleo es generalmente próxima a la temperatura ambiente; el pH de la solución del amoníaco se mantiene a un valor superior o igual a 9; el tiempo de permanencia de las gotas en amoníaco es de algunos minutos y generalmente inferior a aproximadamente 15 minutos.

20

25 26ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la puesta en forma y la gelificación de las gotas de la mezcla se realiza por introducción de las gotas de la mezcla en un líquido no miscible susceptible de retirar el agua de las gotas.

30 27ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la puesta en forma y la gelificación

22020

de las gotas de la mezcla se realizan por mezcla de las gotas de la mezcla con al menos un monómero hidrosoluble cuyo polímero no reticulado es soluble en agua o forma un gel y dispersión de gotas de la mezcla así formada en un medio fluido caliente.

28ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la concentración del sol de la boehmita o de pseudo-boehmita está comprendida entre 10 y 15%.

29ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción entre el sol de boehmita ultrafina y las partículas esferoidales de alúmina están comprendidas entre 65 y 90% en peso.

30ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las partículas esferoidales de alúmina tienen un diámetro comprendido entre 5 y 10 micras.

31ª. Procedimiento de preparación de bolas de alúmina de doble porosidad.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 07. MAR 1980

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder