



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

280377377

por "UN PROCEDIMIENTO PARA SINTETIZAR UNA ZEOLITA  
CRISTALINA DE ALUMINOSILICATO", a favor de la firma  
estadounidense SOCONY MOBIL OIL COMPANY, INC., domi-  
ciliada en "150 East 42nd Street", New York 17, N.Y.  
(Estados Unidos de América).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un  
procedimiento para preparar una nueva zeolita sinté-  
tica y a la zeolita así obtenida.

Las zeolitas de aluminosilicato crista-  
5 lino constan, estructural y básicamente, de una red  
tridimensional abierta de tetrahedra  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  que  
son entrelazadas por la repartición de átomos de oxí-  
geno, de modo que la proporción de estos átomos al  
total de los átomos de aluminio y de silicio es igual  
10 a dos. La electrovalencia negativa de la tetrahedra  
que contiene aluminio es balanceada incluyendo catio-  
nes, tales como iones de metal alcalinotérreo, dentro  
del cristal.

Muchas zeolitas poseen una estructura de  
15 cristal, teniendo canales de dimensiones moleculares.  
Los espacios intersticiales, general y originalmente,



280377

están ocupados por agua de hidratación. Después de,  
por lo menos, la deshidratación parcial, estas zeolitas  
pueden ser utilizadas como adsorbentes eficientes,  
por lo cual, moléculas de adsorbato son retenidas  
dentro de los espacios intersticiales. Las dimensiones  
intersticiales de las aberturas en la celosía de cristal  
limitan el tamaño y forma de las moléculas que pueden  
ser adsorbidas. Por lo tanto, es posible una separación  
de una mezcla de varias moléculas, basándose en las  
dimensiones moleculares, en la cual ciertas moléculas  
son adsorbidas por la zeolita, entretanto que otras  
son excluidas de la admisión. Tal característica de  
muchas zeolitas cristalinas es la que ha conducido a  
que sean designadas "cribas moleculares".

Con anterioridad se ha preparado un número de  
zeolitas cristalinas sintéticas. Se pueden distinguir  
unas de otras y de las zeolitas naturales basándose  
en la composición, estructura de cristal y propiedades  
de adsorción. La existencia de un número de zeolitas  
con propiedades similares, pero que se distinguen,  
permite seleccionar ventajosamente un miembro  
particular con propiedades óptimas para un uso en  
particular.

Por tanto, lo conocido hasta el presente



consiste en preparar una zeolita sintética, conocida  
como "zeolita A". Tal material y su preparación ha  
sido descrito en la Patente de los Estados Unidos de  
Norteamérica No. 2,882,243. Esta zeolita se obtiene  
5 inicialmente en su forma de sodio, v.gr., como un  
aluminosilicato de sodio. Tal material puede sor-  
ber efectivamente agua y compuestos de cadena rec-  
ta de tres o menos átomos de carbono tales como  
metano, etano, n-propano, metanol, etanol, n-propanol  
10 y similares. Sin embargo, la zeolita A de Sodio, no  
puede adsorber, hasta un grado apreciable, compues-  
tos de cadena recta que tengan más de tres átomos  
en la cadena. Por tanto, es sólo después del reem-  
plazamiento, por intercambio de iones, de una propor-  
15 ción sustancial de los iones de sodio de la zeolita  
A de sodio, inicialmente obtenida, con iones divalen-  
tes, tales como calcio o magnesio, que las caracterís-  
ticas de poro de la misma son tales como para efectuar  
la separación de hidrocarburos de cadena recta de más  
20 de 3 átomos de carbono de la mezcla con compuestos de  
cadena ramificada o compuestos cíclicos. La zeolita  
A de sodio, conocida comercialmente como Criba Molecu-  
lar 4A, es, por tanto, incapaz de admitir en su es-  
tructura cristalina, moléculas para las cuales la  
25 dimensión máxima de la sección transversal proyectada,



280377

mínima, sea mayor de alrededor de 4.9 Angstroms.

A fin de producir una zeolita A capaz de efectuar la separación de mezclas de moléculas de cadena recta y de cadena ramificada, o para separar moléculas

5 las de cadena recta de compuestos cíclicos que tienen cuatro o más átomos, hasta el presente ha sido necesario, primero, llevar a cabo el intercambio de la zeolita A de sodio, inicialmente obtenida, con otro ión, tal como calcio o magnesio, y para de ese modo efectuar el intercambio del ión de sodio hasta 10 el grado de, por lo menos, alrededor de 40 por ciento con tal ión de sustitución. El producto resultante, en el cual el calcio es el ión introducido, es conocido comercialmente como Criba Molecular 5A.

15 Esta zeolita tiene dimensiones de poro mayores que las de la criba 4A y permite la adsorción de moléculas para las cuales la dimensión máxima de la sección transversal proyectada, mínima, es de alrededor de 5.5 Angstroms.

20 De acuerdo con la presente invención, está provista una nueva zeolita que esencialmente en su forma de sodio, en cuya forma se obtiene la zeolita de las mezclas de reacción preparativas, puede realizar la separación de moléculas de cadena recta teniendo 25 do más de tres átomos en la cadena de moléculas de



280377

cadena no recta, v.gr., de cadena ramificada y/o  
cíclica, de más de tres átomos, sin necesidad de  
convertir tal forma de zeolita en otra forma ióni-  
ca por permutación catiónica previa, tal como ha  
5 sido hasta ahora esencial para lograr una zeolita  
sintética de las anteriores características de poro  
requeridas. La nueva zeolita, así provista, en lo  
adelante será llamada "zeolita ZK-4".

La composición de la zeolita ZK-4 puede  
10 ser expresada estequiométricamente, en términos de  
proporciones de mol de óxidos, como sigue:  
0.1 a 0.3R : 0.7 a 1.0  $X_2O$  : 1  $Al_2O_3$  : 2.5 a 4.0  
 $SiO_2$  . Y  $H_2O$  donde R es seleccionado del grupo que  
consiste de un óxido amónico de metilo, hidrógeno y  
15 mezclas de los mismos: X es seleccionado del grupo  
que consiste de sodio y potasio e Y es cualquier va-  
lor desde alrededor de 3.5 a alrededor de 5.5, dicho  
material siendo capaz de sorber, selectivamente,  
hidrocarburos de cadena recta de más de tres átomos  
20 de carbono, de la mezcla de los mismos con hidrocar-  
buros de cadena no recta cuando X es sodio, y, capaz  
de sorber, selectivamente, agua de la mezcla del mis-  
mo con moléculas de cadena recta que tengan más de  
tres átomos en la cadena cuando X es potasio. Varia-  
25 ciones menores en las proporciones de mol de estos



óxidos, dentro de la medida indicada por la fórmula anterior, no cambian significativamente la estructura de cristal o propiedades físicas de la zeolita.

En una incorporación, la presente invención está dirigida a un material sintético y cristalino que tiene la composición:

0.1 a 0.3R : 0.7 a 1.0 Na<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.5 a 4.0 SiO<sub>2</sub> . Y H<sub>2</sub>O donde R e Y tienen la significación antes designada y cuyo material puede sorber, selectivamente, hidrocarburos de cadena recta de más de tres átomos de carbono, de la mezcla del mismo con hidrocarburos de cadena no recta.

En otra incorporación, la invención está dirigida a un material sintético y cristalino teniendo la composición: 0.1 a 0.3R : 0.7 a 1.0 K<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.5 a 4.0 SiO<sub>2</sub> . Y H<sub>2</sub>O, donde R e Y tienen la significación antes designada y cuyo material puede sorber, selectivamente, agua de la mezcla del mismo con moléculas de cadena recta teniendo más de tres átomos de carbono en la cadena.

En, aún, otra incorporación, la invención provee para un material sintético y cristalino teniendo la composición: 0.1 a 0.3 M<sub>2</sub>O : 0.7 a 1.0 X<sub>2</sub>O : 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.5 a 4.0 SiO<sub>2</sub> . Y H<sub>2</sub>O donde X e Y tienen la significación antes designada y M es un ión amónico



de metilo.

28377

El ión amónico de metilo, es introducido tras la cristalización de la zeolita ZK-4 proveniente de una mezcla de reacción conteniendo un ión  
5 tetrametilamónico y puede ser, dependiendo de las condiciones de la temperatura a la cual la zeolita es sometida, un ión amónico, mono, di, tri o tetra metil, sustituido, o una mezcla de tales iones sustituidos. Tras la activación térmica del producto,  
10 v.gr., calentándolo en una atmósfera inerte a una temperatura fluctuando aproximadamente de 200 a 600°C., el ión amónico de metilo experimenta la degradación a ión de hidrógeno.

Una incorporación particular de la presente invención es, que la zeolita ZK-4 es preparada de  
15 mezclas de reacción conteniendo un ión tetrametilamónico y más específicamente, calentando en solución acuosa una mezcla de los óxidos o de materiales cuyas composiciones químicas pueden ser representadas completamente como mezclas de los óxidos  
20  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , adecuadamente, a una temperatura de alrededor de 100°C., durante períodos de tiempo que fluctúan de 15 minutos a 90 horas, o períodos más extensos. La composición de  
25 la mezcla de reacción, expresada en términos de



280377

proporciones de mol de óxidos, preferiblemente cae dentro de las siguientes medidas:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de desde alrededor de 2.5 a alrededor de 11

5  $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O} + [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{O}}$  de desde alrededor de .5 a alrededor de 2.5

$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O} + [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{O}}$  de desde alrededor de 25 a alrededor de 50

$\frac{\text{Na}_2\text{O} + [(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$  de desde alrededor de 1 a alrededor de 2

10 El producto que se cristaliza de la mezcla de reacción, caliente, es separado, adecuadamente, por centrifugación o filtración, lavado con agua hasta que el agua de lavado, efluente, en equilibrio con la zeolita, tenga un pH de desde alrededor de 9 a 12. El material,  
15 así obtenido, es después de eso activado, calentándolo en una atmósfera inerte a una temperatura que fluctúa aproximadamente de 200 a 600°C.

Para hacer la zeolita ZK-4, el método usual comprende reaccionar, en medios acuosos, aluminato de  
20 sodio o un gel de aluminosilicato de sodio, amorfo, con silicato tetrametilamónico, o pentahidrato disilicato tetrametilamónico en una solución de hidróxido tetrametilamónico. Alternativamente, un gel de aluminosilicato de sodio, amorfo, teniendo una alta  
25 proporción de sílice a alúmina, v.gr., mayor de



alrededor de 2.5, puede ser reaccionado, en medios  
acuosos, con solución de hidróxido tetrametilamónico.  
La reacción se lleva a cabo en una vasija adecuada,  
hecha, por ejemplo, de metal o cristal y que pueda  
5 cerrarse para evitar la pérdida de agua. La mezcla  
de reacción inicialmente, es removida, continúa o  
periódicamente, para asegurar la homogeneidad. Des-  
pués de esta mixtura, puede paralizarse la agitación,  
en vista de que no es necesario agitar la masa de re-  
10 acción durante la formación y cristalización de la  
zeolita, aunque la mezcla durante tales últimas eta-  
pas no se ha encontrado que sea perjudicial.

Los procedimientos de cristalización pueden  
ser llevados a cabo satisfactoriamente a temperaturas  
15 que fluctúan de desde alrededor de 100°C., a alrededor  
de 120°C., la presión siendo la atmosférica o, por lo  
menos, la correspondiente a la presión de vapor de  
agua en equilibrio con la mezcla de reactivos. Entre-  
tanto que pueden emplearse temperaturas tan bajas  
20 como alrededor de 20°C., tales temperaturas más bajas  
requieren un extenso período de reacción. Preferi-  
blemente, se emplea una temperatura de aproximadamen-  
te 100°C. Se continúa calentando hasta que se forma  
el producto de zeolita cristalina, deseado. Los  
25 cristales de zeolita son, entonces, separados del



licor madre y lavados, preferiblemente <sup>28377</sup> con agua destilada, hasta que el agua de lavado, efluente, en equilibrio con el producto, tenga un pH de entre alrededor de 9 y alrededor de 12.

5                    Para ser usada satisfactoriamente como un adsorbente, la zeolita ZK-4 debiera ser activada, por lo menos, por deshidratación parcial. Tal activación puede ser efectuada, por ejemplo, calentando la zeolita a temperaturas dentro del alcance  
10 aproximado de 200 a 600°C., en una atmósfera inerte, tal como aire o nitrógeno, bajo presión atmosférica o reducida, o manteniendo la zeolita a la temperatura ambiente bajo vacío.

                  En la síntesis de la zeolita ZK-4, se ha  
15 encontrado que la composición de la mezcla de reacción es crítica. Específicamente, la presencia en tal mezcla de iones tetrametilamónicos, se ha encontrado que es esencial para la producción de la zeolita ZK-4. En la ausencia de tales iones o, aún,  
20 en la presencia de iones amónicos cuaternarios, otros, además de los tetrametílicos, como resultará evidente por los datos que se suministran más adelante, no se obtuvo zeolita ZK-4. La temperatura de cristalización y la extensión del período de tiempo en que se mantiene la temperatura de cristalización, son variables  
25



280377

importantes para determinar la producción de material cristalino. Bajo algunas condiciones, por ejemplo, una temperatura muy baja por un período de tiempo muy corto, no se produce producto cristalino. 5 Condiciones extremas pueden, también, resultar en la formación de otros materiales además de la zeolita ZK-4.

La resultante zeolita de aluminosilicato, sintética y cristalina, es una que tiene la electro- 10 valencia negativa del aluminosilicato balanceada por un catión que consiste, esencialmente, de alrededor de 80 a 90 por ciento de óxido de sodio y alrededor de 10 a alrededor de 20 por ciento de un óxido amónico de metilo, cuya zeolita está caracterizada, además, 15 por un diámetro de poro, uniforme y efectivo, de alrededor de 5.5 Angstroms. Cuando el potasio es sustituido por sodio, el diámetro de poro, uniforme y efectivo, es reducido a por debajo de alrededor de 5 Angstroms.

20 El óxido de sodio, presente en la mezcla de reacción, puede ser derivado de aluminato de sodio o de un gel de aluminosilicato de sodio, amorfo. Este último está caracterizado por la siguiente composición:



25 donde X es un número en el alcance aproximado de 0.5



280377

a 20. Este material puede ser preparado, reaccionando ortosilicato de etilo y aluminato de sodio. El sílice presente en la mezcla de reacción, puede ser derivado de una variedad de fuentes, por ejemplo, gel de sílice, hidrosol de sílice y ésteres de silicato. Sin embargo, al momento de la mezcla con aluminato de sodio, por lo menos una porción del sílice debiera ser solubilizada en la forma de silicato tetrametilamónico.

10                   Existen distinciones críticas en las características de composición y de sorción de la zeolita ZK-4 y la zeolita A. La zeolita ZK-4 contiene más silicio y menos aluminio que la zeolita A. Por tanto, la fórmula de la célula unitaria para una típica zeolita ZK-4, deshidratada, es:

15  $\text{Na}_{7.5} \pm 2 \text{H}_2 \pm .5 [9 \pm 2 \text{AlO}_2 \cdot 15 \pm 2 \text{SiO}_2]$  entretanto que la de la zeolita A es  $\text{Na}_{12} [12 \text{AlO}_2 \cdot 12 \text{SiO}_2]$ .

Como bien se sabe, la distancia del enlace de silicio-oxígeno es más corta que la distancia del enlace de aluminio-oxígeno. La zeolita ZK-4, por consiguiente, según lo observado por análisis de difracción de rayos X, tiene una celosía contraída en comparación con la zeolita A.

25                   Las fórmulas de las células unitarias de la zeolita ZK-4 y la zeolita A muestran que la primera



contiene menos iones de sodio asociados con la celosía de silicio 24 más tetrahedra de aluminio, que los contenidos por la zeolita A. Se ha observado una diferencia notable en las propiedades sorbentes de estas dos zeolitas. La tabla siguiente resume las diferencias en las propiedades químicas y físicas observadas por las dos zeolitas:

280377



28 377

	Sorcpción							
	g/100 g. Zeolita			3-Metilpentano				
	$\text{H}_2\text{O}$	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Ciclohexano	$\text{H}_2\text{O}$	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Ciclohexano		
Zeolita 4A	25	25	50	12.32 ± .2A	24	< 1	< 1	< 1
Zeolita ZK-4	15-20	19-21	60-65	12.18 ± .05A	20-25	8-13	< 1	< 1

Parámetro  
Celosía a<sub>0</sub>



280377

Por lo que antecede se verá que, mientras que ambas zeolitas, la 4A y la ZK-4, poseían buenas características de sorpción para agua y la propiedad de excluir ciclohexano y 3-metilpentano, hubo una marcada diferencia en las características de sorpción de las dos zeolitas, en cuanto a la sorpción de n-hexano. Por tanto, entretanto que la zeolita 4A no pudo sorber n-hexano hasta ningún grado apreciable, la zeolita ZK-4 exhibió buenas características de sorpción para este hidrocarburo de cadena recta, entretanto que excluyó un hidrocarburo de cadena ramificada (3-metilpentano) y un hidrocarburo cíclico (ciclohexano). Esta última propiedad de la zeolita ZK-4 es única, hasta donde resulta conocido. Tal característica de sorpción selectiva, además, es extremadamente valiosa para efectuar la separación de hidrocarburos de cadena recta de una mezcla de los mismos con hidrocarburos de cadena ramificada o cíclicos, tal como ocurre en el petróleo y obvia la necesidad que ha habido hasta el presente de reemplazar los iones de sodio, inicialmente formados, de la zeolita A, con, por lo menos, alrededor de 40 por ciento de iones de calcio, a fin de proveer un adsorbente con las características de sorpción antes señaladas.

En adición a las características de adsor-



280377

ción, las características de rechazo de la zeolita ZK-4 resultan importantes. Los canales intersticiales de esta zeolita son tales que en sus puntos más estrechos, moléculas con dimensiones críticas, mayores de alrededor de 5.5 Angstroms, no entrarán fácilmente en los canales. Por consiguiente, las moléculas que tienen dimensiones críticas, mayores de aproximadamente 5.5 Angstroms, serán rechazadas por la zeolita, entretanto que las que tienen dimensiones críticas menores serán adsorbidas.

Otra propiedad de la zeolita ZK-4 que contribuye a su utilidad es la de adsorber cantidades relativamente grandes de adsorbato, o a presiones, o a concentraciones muy bajas. La nueva zeolita descrita aquí, por consiguiente, puede ser utilizada como un adsorbente selectivo en numerosos procesos de separación de gas o de líquido, por lo cual moléculas pequeñas, tales como agua, son separadas de mezclas con otros materiales. La zeolita puede, también, encontrar uso en procesos cíclicos de adsorción-desadsorción para agua y otros adsorbatos.

La zeolita ZK-4 puede ser usada como un adsorbente para los fines arriba indicados, en cualquier forma adecuada. Por ejemplo, una columna de material cristalino, en polvo, puede producir resultados



280377

excelentes como lo puede hacer una forma nodulada obtenida comprimiendo en nódulos una mezcla de zeolita ZK-4 y un agente de enlace adecuado, tal como arcilla.

5                    Los adsorbentes, aquí contemplados, incluyen no sólo la forma de sodio de la zeolita ZK-4, según fué sintetizada arriba, de un sistema de sodio-aluminio-silicato-tetrametilamonio-agua con sodio como el catión intercambiable, sino, también, mate-  
10                    riales cristalinos obtenidos de tal zeolita reemplazando parcial o completamente, el ión de sodio con otros cationes. Los cationes de sodio pueden ser reemplazados, por lo menos en parte, por otros iones que incluyan cationes monovalentes o divalentes,  
15                    tales como litio y magnesio; iones de metal en el Grupo I de la Tabla Peryódica, tales como potasio y plata; iones de metal del Grupo II, tales como calcio y estroncio; iones de metal de los metales de transición, tales como níquel, los metales de tierras raras,  
20                    tales como cerio, lántano, praseodimio, neodimio, samario y mezclas de los mismos con cada otro y las otras tierras raras, y otros iones, por ejemplo, hidrógeno y amonio, que se comportan en la zeolita ZK-4 como metales porque pueden reemplazar iones de  
25                    metal sin ocasionar ningún cambio apreciable en la



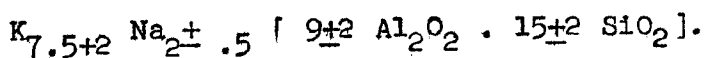
280377

estructura básica del cristal de zeolita. Los meta-  
les de transición son aquéllos cuyos números atómicos  
son desde 21 a 28, desde 39 a 46 y desde 72 a 78, in-  
clusive, a saber escandio, titanio, vanadio, cromo,  
5 manganeso, hierro, cobalto, níquel, ittrio, zirconio,  
nibio, molibdeno, rutenio, rodio, paladio, platino,  
hafnio, tántalo, tungsteno, renio, osmio e iridio.

El intercambio de iones de la forma de  
sodio de la zeolita ZK-4, puede ser realizado por  
10 métodos convencionales. Un método continuo, preferi-  
do, es empacar la zeolita ZK-4 en una serie de colum-  
nas verticales y pasar, sucesivamente, a través de  
los lechos, una solución de agua de una sal soluble  
del catión a ser introducido en la zeolita; y cambiar  
15 el flujo del primer lecho al segundo lecho, según  
la zeolita en el primer lecho resulta intercambiada  
iónicamente al grado deseado. La disposición espa-  
cial de los átomos de aluminio, silicio y oxígeno,  
que componen la celosía de cristal, básica, de la  
20 zeolita, permanece esencialmente inalterada por la  
sustitución parcial o completa del ión de sodio por  
otros cationes. Por tanto, por ejemplo, la fórmula  
de la célula unitaria para la forma de potasio de la  
zeolita ZK-4, obtenida tras el intercambio de iones  
25 de la forma de sodio, inicialmente preparada, es:



280377



Para la identificación de las zeolitas, se ha encontrado útil la figura de difracción de polvo de rayos X. Las figuras de polvo de difracción de rayos X de la zeolita ZK-4 se obtuvieron utilizando técnicas normales. La radiación fué el doblete K de cobre y se usó un espectómetro con contador Geiger con un contador de estilete de gráfico en tiras. Las alturas máximas, I, y las posiciones como una función de  $2\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo Bragg, se leyeron del gráfico del espectómetro. De allí, fueron calculadas las intensidades relativas,

$$\frac{100 I}{I_0}$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la línea más fuerte o máxima y  $d$  (obs), el espaciamiento interplanar en la A, las que corresponden a las líneas registradas. Los datos de la difracción de polvo de rayos X para la zeolita ZK-4 están detallados a continuación.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar el método de la presente invención:

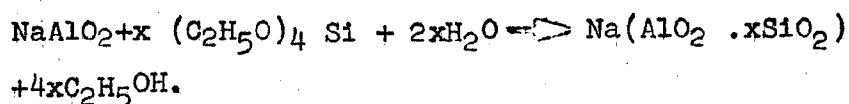
#### EJEMPLO I

Un gel de aluminosilicato de sodio, amorfo, sirvió como la única fuente de sodio y aluminio en el método de este ejemplo. Semejante gel fué preparado, reaccionando 490 gramos de ortosilicato de



280377

etilo [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub> Si] con 1,880 cc., de una solución acuosa conteniendo 87.5 gramos de hidróxido de sodio y 530 gramos de aluminato de sodio. La reacción fué conducida a temperatura de reflujo (que inicialmente fué de 100°C., y al finalizar la reacción fué de 83°C). La velocidad de reacción, controlada por la velocidad de la remoción de la mezcla inmiscible, fué tal como para requerir de 1.5 a 2.0 horas para la terminación. La reacción está mostrada por la ecuación:



El producto sólido resultante fué recogido y lavado hasta dejarlo libre de alcohol y exceso de álcali. Después de secarlo al aire, se encontró que tenía la siguiente composición:

	<u>Peso por Ciento</u>
SiO <sub>2</sub>	17.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.5
20 Na <sub>2</sub> O	10.7
H <sub>2</sub> O	45.8

Ocho y dos décimas (8.2) de ml., de un hidrosol, comercialmente disponible, de sílice coloidal (Ludox) conteniendo 0.31 gramos de SiO<sub>2</sub>/ml., fueron disueltos en 36 ml., de 2.4 de solución de



280377

hidróxido N tetrametilamónico. La solución resultante consistió de 44 ml., de metasilicato tetrametilamónico de 1 molar,  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \text{SiO}_3$ .

Diez gramos de aluminosilicato de sodio, amorfo, preparado, fueron mezclados, por remoción y reflujo, en la antes descrita solución de silicato tetrametilamónico durante 72 horas, en cuyo momento la mezcla de reacción tenía una proporción de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 4.5/1. El producto sólido obtenido en tal mezcla fué recogido por centrifugación y lavado con agua destilada. Después de purgarlo con nitrógeno a  $350^\circ\text{C}$ ., se encontró que el producto tenía el siguiente análisis:

	<u>Mol Por Ciento</u>
15 $\text{SiO}_2$	61.7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20.0
$\text{Na}_2\text{O}$	18.3

Las características sorbentes del producto para agua, ciclohexano y n-hexano están mostradas a continuación:

	<u>Gramos/100 gramos de sólido</u>
Agua	19.05
Ciclohexano	0.94
n-Hexano	9.44

25 El producto cristalino, obtenido, fué



280377

sometido a análisis de difracción de rayos X y se encontró que tenía la figura de difracción de polvo de rayos X detallada a continuación en la Tabla I:

TABLA I

	<u>d (A°)</u>	<u>I/I<sub>0</sub> x 100</u>
5	12.08	100
	9.12	29
	8.578	73
	7.035	52
10	6.358	15
	5.426	23
	4.262	11
	4.062	49
	3.662	65
15	3.391	30
	3.254	41
	2.950	54
	2.725	10
	2.663	7
20	2.593	15
	2.481	2
	2.435	1
	2.341	2
	2.225	2
25	2.159	4



Tabla I (continuación)

	<u>d (A°)</u>	<u>I/I<sub>0</sub> x 100</u>
	2.121	5
	2.085	2
5	2.061	2
	2.033	5
	1.90	2
	1.880	2
	1.828	1
10	1.813	1
	1.759	1
	1.735	1
	1.720	5
	1.703	1
15	1.669	2
	1.610	1
	1.581	2
	1.559	1

EJEMPLO II

20 Aluminato de sodio (21.5 gramos), conteniendo 36.5 peso por ciento de Na<sub>2</sub>O y 41 peso por ciento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fué disuelto en 250 ml., de agua,

25 Gel de sílice (20,125 gramos) fué disuelto, calentándolo a 100°C., con 285 ml., de 2.49 de solución de hidróxido N tetrametilamónico. Se filtró la



280377

solución resultante para remover las trazas de sílice no disuelto.

La solución de aluminato de sodio y la solución de silicato tetrametilamónico, así obtenidas, fueron calentadas, cada una de ellas, hasta que hicieron ebullición y el silicato se añadió rápidamente al aluminato removiéndolos. Inmediatamente, se formó un precipitado. Después de 2 minutos, se cesó de remover. Se calentó la mezcla a 100°C., durante 24 horas. La mezcla de reacción tenía una proporción de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3.9 a 1. El producto sólido fué recogido y lavado con 1 litro de agua. Después de purgarlo con nitrógeno a 350°C., se encontró que el producto tenía el siguiente análisis:

	<u>Mol Por Ciento</u>
15 $\text{SiO}_2$	59.8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21.0
$\text{Na}_2\text{O}$	19.3

la difracción de rayos X indicó que la celosía cúbica tenía un parámetro,  $a_0$  de 12.23, comparado con 12.32 para la zeolita A.

Las características sorbentes del producto para el agua, ciclohexano, n-hexano y 3-metilpentano están mostradas a continuación:



286377

Gramos/100 gramos  
de sólido

	Agua	18.5
	Ciclohexano	.64
5	n-hexano	8.02
	3-metilpentano	.13

Una porción del producto fué tratada, durante 0.5 de hora, con un exceso de solución de cloruro de calcio, saturada. Después de lavarla, secarla y purgarla a 350°C., el material resultante tuvo las siguientes propiedades:

	<u>Mol Por Ciento</u>				<u>Sorción, g/100 g. de sólido</u>			
	<u>Na<sub>2</sub>O</u>	<u>CaO</u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>Ciclohexano</u>	<u>Agua</u>	<u>n-hexano</u>	<u>3-metilpentano</u>
15	1.4	18.3	21.3	59.0	.396	21.2	10.5	.79

EJEMPLO III

Una solución de 4.05 gramos de gel de sílice en 50 ml., de 2.7 hidróxido N tetrametilamónico, se añadió rápidamente, removiéndola, a una solución de 4.3 gramos de aluminato de sodio, disueltos en 50 ml., de agua. La mezcla resultante, teniendo una proporción molar de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 4/1, fué refluida durante dos días habiendo paralizado el removedor después de la formación de la fase amorfa, sólida.

El producto sólido fué recogido y lavado



280377  
con 500 ml., de agua. Después de secarlo y purgarlo a 350°C., se encontró que el producto poseía las siguientes propiedades:

5	<u>Mol Por Ciento</u>			<u>Sorción, g/100 g. de sólido</u>		
	<u>Na<sub>2</sub>O</u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>Ciclohexano</u>	<u>Agua</u>	<u>n-hexano</u>
	19.4	20.7	59.9	.5	22.6	6.8

Las composiciones de la zeolita ZK-4 producida, obtenida por los Ejemplos I, II y III, tienen, todas, proporciones molares de Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de menos de 1. Esto establece que otro catión, v.gr., un ión metilamónico, está presente en la celosía en vista de que el número de equivalentes de catión en las zeolitas debe igualar el número de equivalentes de aluminio en la celosía.

#### EJEMPLO IV

Se preparó un aluminosilicato de sodio, amorfo, según lo descrito en el Ejemplo I, usando cantidades apropiadas de ortosilicato de etilo y aluminato de sodio, para dar un producto con la composición:

	<u>Mol Por Ciento</u>
Na <sub>2</sub> O	9.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.4
25 SiO <sub>2</sub>	82.0



280377  
Aproximadamente 0.2 gramo de zeolita ZK-4, 10 gra-  
mos del gel antes descrito y 55 ml., de 2.6 de so-  
lución de hidróxido N tetrametilamónico, fueron mez-  
clados y calentados a temperatura de reflujo, duran-  
5 te 13.5 horas. El producto resultante se estableció,  
por análisis de rayos X y medidas de sorpción, como  
siendo la zeolita ZK-4.

#### EJEMPLO V

Se preparó una mezcla de reacción, usando  
10 el gel de aluminosilicato de sodio, amorfo, descrito  
en el Ejemplo IV. En este caso, se usó la solución  
de hidróxido tetra-n-propilamónico, en lugar de  
hidróxido tetrametilamónico. Se usó la misma propor-  
ción molar de reactivos, de acuerdo con lo descrito  
15 en el Ejemplo IV. Se calentó la mezcla a temperatura  
de reflujo, durante 48 horas. El producto cristalino,  
resultante, no fué zeolita ZK-4 según lo evidenciado  
al fallar en sorber más de 1 por ciento de n-hexano.

#### EJEMPLO VI

20 Se preparó una mezcla de reacción en la  
misma manera descrita en el Ejemplo IV, excepto que  
se usó solución de hidróxido trimetilfenilamónico,  
en lugar de hidróxido tetrametilamónico. Después de  
reflujo durante 25 horas, se observaron dos fases  
25 líquidas en la mezcla de reacción. La fase superior



280377

fué identificada como dimetilanilina, un esperado producto de degradación, de hidróxido trimetilfenilamónico. La fase sólida se encontró que era amorfa.

EJEMPLO VII

5           Se condujo una reacción usando el aluminosilicato de sodio, amorfo, descrito en el Ejemplo IV, excepto que se usó hidróxido de sodio, en lugar de hidróxido tetrametilamónico. En esta reacción, se usó suficiente solución de hidróxido de sodio  
10 para dar la misma proporción molar de reactivos, según lo descrito en el Ejemplo IV. Después de reflujo durante 27 horas, se obtuvo un producto cristalino que se encontró era una zeolita distinta a la zeolita ZK-4, según lo evidenciado al sorber 7.4  
15 por ciento de ciclohexano.

EJEMPLO VIII

Se condujo una reacción en la misma manera, usando los mismos reactivos, de acuerdo con lo descrito en el Ejemplo VII, excepto que se añadió  
20 0.2 gramo de zeolita ZK-4 de sodio, a la mezcla de reacción. Después de reflujo durante 16.5 horas, se obtuvo un producto cristalino que no era la zeolita ZK-4, según lo evidenciado por la habilidad de este material para sorber agua y su inhabilidad para  
25 sorber n-hexano.



280377

EJEMPLO IX

Cien gramos del aluminosilicato de sodio, amorfo, descrito en el Ejemplo IV, fueron mezclados con 2 gramos de la zeolita producida en el Ejemplo IV. La mezcla sólida fué introducida en 550 ml., de 2.65 de solución de hidróxido N tetrametilamónico. Se calentó esta mezcla a reflujo, durante 17 horas. El producto sólido, obtenido, fué recogido y lavado con un litro de agua. Después de purgarlo con aire a 350°C., se encontró que la zeolita resultante tenía la habilidad de sorber 12.3 por ciento de n-hexano, 0.55 por ciento de ciclohexano y 22.9 por ciento de agua. Una muestra encendida de esta zeolita tuvo la siguiente composición:

	<u>Mol Por Ciento</u>
Na <sub>2</sub> O	17.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.6
SiO <sub>3</sub>	63.5

Una porción de la muestra purgada fué tratada con 100 ml., de solución de hidróxido de sodio 1 N, caliente (70°C), durante 0.5 de hora. Una porción de la zeolita no purgada, fué tratada, similarmente, con solución de hidróxido de sodio. Las composiciones de las muestras resultantes están detalladas a continuación:



22377

Mol Por Ciento

	<u>Na<sub>2</sub>O</u>	<u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>	<u>SiO<sub>2</sub></u>	<u>Sorción de n-hexano Peso por Ciento</u>
5 Muestra Purgada	17.0	19.6	63.5	12.3
Muestra Purgada Después de tratamiento de NaOH	19.5	19.2	61.3	10.2
Muestra no Purgada después de tratamiento de NaOH	17.4	19.7	63.0	12.3

Los datos anteriores demuestran que la zeolita ZK-4,  
10 no purgada, contiene un catión que es muy grande para  
ser intercambiado de la celosía de cristal, tal como  
ión tetrametilamónico. Sin embargo, la purga con  
aire a 350°C., resulta en la formación de un catión  
que puede pasar a través de la red de la celosía y  
15 puede ser reemplazado por ión de sodio.

EJEMPLO X

A una solución de 3.45 gramos de aluminato  
de sodio, en 10 ml., de agua, se añadió 0.3 gramo  
de zeolita ZK-4 como semen. Una solución de 36.75  
20 gramos de pentahidrato disilicato tetrametilamónico  
[(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> NHSiO<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O] en 59 ml., de 2.47 de solución  
de hidróxido N tetrametilamónico fué añadida, remo-  
viéndola, a la mezcla de la zeolita ZK-4 y de alumi-  
nato de sodio. Cuando el precipitado voluminoso así  
25 obtenido, fué suave, la mezcla fué colocada en un baño,



77

sin removerla, a 100°C. Después de 39 horas, la cristalización del precipitado fué completa. El producto sólido fué recogido en un embudo y enjuagado con agua. Después de purgarlo con aire a

5 350°C., este material sorbió 12.5% de su propio peso de n-hexano, 0.5% de ciclohexano y 24.8% de agua. La zeolita ZK-4, así obtenida, tenía una proporción molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 3.4. Se dirige la atención a la proporción para el producto obtenido en el

10 Ejemplo II, donde  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es de 2.85/1. Estos dos ejemplos ilustran que la zeolita ZK-4 no puede considerársele como teniendo una composición fija. Sin embargo, las capacidades para sorber n-hexano de las muestras de la zeolita ZK-4, obtenida por los

15 Ejemplos II y X, son 8.0% y 12.5%, respectivamente, sugiriendo que la capacidad sorbente para los hidrocarburos de cadena recta aumenta, según aumenta el contenido de sílice.

El producto cristalino, obtenido, fué sometido al análisis de difracción de rayos X y se encontró que tenía la figura de difracción de polvo de rayos X detallada a continuación en la Tabla II.

20



TABLA II

289377

	<u>d (A°)</u>	<u>I/I<sub>0</sub> x 100</u>
	12.07	100
	8.57	71
5	7.025	50
	5.422	23
	4.275	11
	4.062	48
	3.662	59
10	3.390	33
	3.244	64
	2.950	60
	2.862	14
	2.727	8
15	2.661	4
	2.593	13
	2.481	2
	2.435	1
	2.341	2
20	2.225	2
	2.162	2
	2.120	1
	2.080	1
	2.061	1
25	2.033	4



Tabla II (continuación)

280377

	<u>d (A°)</u>	<u>I/I<sub>0</sub> x 100</u>
	1.904	2
5	1.881	1
	1.835	1
	1.813	1
	1.751	1
	1.737	1
10	1.718	4
	1.669	4
	1.653	1
	1.611	1
	1.595	1
15	1.579	2
	1.558	1
	1.510	1
	1.501	1
	1.465	1
20	1.45	1
	1.415	1
	1.405	1
	1.385	1
	1.349	1
25	1.345	1



280377

EJEMPLO XI

Cinco gramos de la zeolita ZK-4 de la forma de sodio, purgada, fueron colocados en un embudo Buchner y tratados con diez porciones de 25 ml., de solución acuosa de KCl de 2 molares a 60-70°C. La zeolita fué entonces lavada hasta dejarla libre de ión de cloruro y se le purgó a 350°C. El producto resultante sorbió sólo 5.2 gramos de agua por 100 gramos de muestra y el análisis de rayos X indicó una pérdida mayor en la cristalinidad.

EJEMPLO XII

2.6 gramos de zeolita ZK-4 de forma de sodio purgada fueron tratados según lo descrito en el Ejemplo XI, excepto que se usó una solución acuosa de KOH y KCl, que fué de 2 molares con respecto al ión de potasio. La zeolita resultante sorbió 19.5 gramos de agua y 0.40 gramo de n-hexano por 100 gramos de muestra.

Dos puntos importantes están ilustrados por los Ejemplos XI y XII: (1) la zeolita ZK-4 de la forma de sodio purgada, indudablemente, es zeolita ZK-4 de hidrógeno de sodio, siendo el hidrógeno el producto final de degradación de un catión amónico de metilo en la zeolita. El tratamiento de esta zeolita con una solución de sal, neutral, resulta en la formación



280377

de un ácido que ataca la celosía de la zeolita. Una solución básica de sal, sin embargo, neutraliza el ácido y evita así el ataque a la celosía y efectúa un intercambio del catión con éxito.

5 (2) La zeolita 4K-4 de potasio puede absorber agua y excluir hidrocarburos de cadena recta, sirviendo así como un desecante para hidrocarburos.

10 Debe entenderse que la descripción precedente meramente ilustra las incorporaciones preferidas de la invención, de la cual pueden hacerse muchas variaciones por los expertos en el arte, sin apartarse por ello del espíritu de la misma.

N O T A

15 Hecho la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente estadounidense Serial N° 134.841, depositada el 30 de Agosto de 1961, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

20 1.- Un procedimiento para sintetizar una zeolita cristalina de aluminosilicato, el cual, para



28.377

sintetizar un material cristalino comprende, preparar una mezcla de reacción cuya composición, expresada en términos de proporciones de mol de óxido, obedezca las siguientes medida-s:

5  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de desde 2.5 a 11

$\text{Na}_2\text{O}$

de desde 0.5 a 2.5

$\text{Na}_2\text{O} + ((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{O}$

de desde 25 a 50

10  $\text{Na}_2\text{O} + ((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{O}$

$\text{Na}_2\text{O} + ((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{O}$

de desde 1 a 2

$\text{SiO}_2$

15 y mantener dicha mezcla a una temperatura que fluctúa entre los 20 y los 120°C., hasta que sea formado dicho material cristalino.

2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende el mantener dicha temperatura en la mezcla de suerte que la temperatura fluctúa, aproximadamente, entre los 100 y los 120°C. hasta que sea formada la antes mencionada zeolita cristalina.

25 3.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende, el separar los cristales del licor madre, y someter los cristales separados a



un tratamiento de activación, calentándoles a una temperatura que fluctúa, aproximadamente, entre los 200 y los 600°C.

4.- Un procedimiento, según cualquiera  
5 de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende el reaccionar un gel de aluminosilicato de sodio, amorfo, de la composición  $\text{Na}(\text{AlO}_2)_x \cdot \text{X SiO}_2$  en la que X es un número que fluctúa, aproximadamente, entre 0.5 y 20, con silicato tetrametilamónico, para producir  
10 dicha mezcla de reacción.

5.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende el reaccionar aluminato de sodio con silicato tetrametilamónico, para producir dicha mezcla de reacción.

6.- Un procedimiento, según cualquiera  
15 de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende el reaccionar un gel de aluminosilicato de sodio, amorfo, de la composición  $\text{Na}(\text{AlO}_2)_x \cdot \text{X SiO}_2$  en la que X es un número que fluctúa, aproximadamente, entre 0.5 y 20, con hidróxido tetrametilamónico, para producir  
20 dicha mezcla de reacción.

7.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende el reaccionar aluminato de sodio con una solución de pentahidrato disilicato tetrametilamónico en hidróxido  
25



280377

tetrametilamónico, para producir dicha mezcla de reacción.

8.- Un procedimiento, con arreglo al cual el material sintético cristalino obtenido tiene la composición de 0.1 a 0.5R; 0.7 a 1.0 X<sub>2</sub>O; 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2.5 a 4.0 SiO<sub>2</sub> e Y H<sub>2</sub>O, donde X comprende un óxido amónico de metilo, óxido de hidrógeno o mezcla de los mismos, X comprende sodio o potasio e Y es cualquier valor desde 3.5 a 5.5, siendo dicho material capaz de absorber, selectivamente, hidrocarburos de cadena recta, de más de tres átomos de carbono, de la mezcla de mismo con hidrocarburos de cadena no recta, cuando X es sodio, y capaz de absorber, selectivamente, agua de la mezcla de los mismos con moléculas de cadena recta que tienen más de tres átomos de carbono en la cadena, cuando X es potasio.

9.- Un procedimiento, con arreglo al cual el material sintético cristalino obtenido tiene la composición de 0.1 a 0.5R; 0.7 a 1.0 Na<sub>2</sub>O; 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2.5 a 4.0 SiO<sub>2</sub> e Y H<sub>2</sub>O, donde X comprende un óxido amónico de metilo, óxido de hidrógeno o mezclas de los mismos, e Y es cualquier valor desde 3.5 a 5.5, siendo dicho material capaz de absorber hidrocarburos de cadena recta de más de tres átomos de carbono, de la mezcla del mismo con hidrocarburos de cadena no recta.



280377

- 10.- Un procedimiento, con arreglo al cual el material sintético cristalino obtenido tiene la composición de 0.1 a 0.5R; 0.7 a 1.0  $K_2O$ ; 1  $Al_2O_3$ ; 2.5 a 4.0  $SiO_2$  e  $Y H_2O$ , donde R comprende un óxido amónico de metilo, óxido de hidrógeno o mezcla de los mismos, e Y es cualquier valor desde 3.5 a 5.5, siendo dicho material capaz de absorber, selectivamente, agua de la mezcla del mismo con moléculas de cadena recta que tienen más de tres átomos de carbono en la cadena.
- 10 11.- Un procedimiento, con arreglo al cual el material reivindicado en los apartados 8, 9 e 10 tiene la composición de 0.1 a 0.3  $M_2O$ ; 0.7 a 1.0  $K_2O$ ; 1  $Al_2O_3$ ; 2.5 a 4.0  $SiO_2$  e  $Y H_2O$ , donde M es un ión amónico de metilo.
- 15 12.- Un procedimiento, con arreglo al cual el material reivindicado en el apartado 11 tiene la composición siguiente, expresada en términos de óxidos; 0.1 a 0.3  $M_2O$ ; 0.7 a 1.0  $K_2O$ ; 1  $Al_2O_3$ ; 2.5 a 4.0  $SiO_2$  e  $Y H_2O$ , estando caracterizado dicho material por una estructura que tiene dimensiones de poro, uniformes y efectivas, de alrededor de 5.5 Angstroms de diámetro.
- 20 13.- Un procedimiento, con arreglo al cual una zeolita sintética cristalina que tiene una estructura de poro uniforme, compuesta de poros de alrededor de 5.5 Angstroms de diámetro, está caracterizada por
- 25

280377



una fórmula de célula unitaria de  $\text{Na}_{7.5 \pm 2} \text{H}_{2 \pm 5}$   
( $9 \pm 2 \text{ AlO}_2 \cdot 15 \pm 2 \text{ SiO}_2$ ).

14.- Un procedimiento, con arreglo al cual, y según la reivindicación 13, se obtiene una zeolita sintética cristalina que posee la característica de absorber, selectivamente, moléculas de cadena recta, que tienen más de tres átomos en la cadena, de la mezcla de la misma con moléculas de cadena no recta de más de tres átomos.

15.- Un procedimiento, con arreglo al cual en la zeolita sintética cristalina de aluminosilicato, la electrovalencia negativa del aluminosilicato está balanceada por un catión que consta, esencialmente, de un 80 a un 90% de óxido de sodio y de un 10 a un 20% de un óxido metilamónico, teniendo dicha zeolita un diámetro de poro, uniforme y efectivo, de alrededor de 5.5 angstroms.

16.- Un procedimiento, con arreglo al cual en la zeolita sintética cristalina de aluminosilicato, la electrovalencia negativa del aluminosilicato está balanceada por un catión que consta, esencialmente, de un 80 a un 90% de óxido de potasio y de un 10 a un 20% de un óxido amónico de metilo, teniendo dicha zeolita un diámetro de poro, uniforme y efectivo, de menos de alrededor de 5 angstroms.

280377



17.- Un procedimiento, con arreglo al cual se obtiene una zeolita sintética cristalina cuya fórmula de célula unitaria es de  $K_{7.5 \pm 2} H_{2.5} (9 \pm 2 AlO_2 \cdot 15 \pm 2 \cdot SiO_2)$  y que posee la característica de absorber, selectivamente, agua de la mezcla de la misma con moléculas de cadena recta que tienen más de tres átomos en la cadena.

18.- Un procedimiento para sintetizar una zeolita cristalina de aluminosilicato.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y una hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 29 de Agosto de 1962.

SOCONY MOBIL OIL COMPANY, INC.

Po. 62

JAIMÉ ISERN MIRALLES  
P. P.