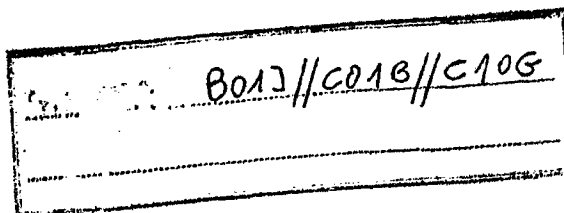


440138 20 SET. 1975

P.- 60.997

Case 1639

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UOP Inc.

entidad norteamericana

con domicilio en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect
Roads, Des Plaines, Illinois 60016,
Estados Unidos de América

por: "METODO DE FABRICACION DE UNA COMPOSICION CATALITICA"

10.9.75.

- 1 -

**POOR
QUALITY**

Los aluminosilicatos cristalinos son bien conocidos en la técnica, y descripciones de los mismos se han publicado con un detalle considerable. En general, tal como se encuentran en estado natural o preparados sintéticamente, comprenden sílice, alúmina y uno o más cationes intercambiables tales como sodio. Dichos compuestos se caracterizan por un retículo tridimensional de unidades estructurales fundamentales constituidas por tetraedros de SiO_4 centrados en el átomo de silicio y tetraedros de AlO_4 interconectados por medio de una compartición mutua de los átomos de oxígeno apicales. Para efectuar un balance químico, cada tetraedro de AlO_4 lleva asociado con él el catión intercambiable antes mencionado. En la mayoría de los casos, al menos una porción de los cationes intercambiables se someten subsiguientemente a intercambio de ion con cationes hidrógeno y/o otros cationes para dar una forma catalíticamente activa del aluminosilicato cristalino. Los tetraedros SiO_4 y AlO_4 están dispuestos en un patrón geométrico definido que se representa con frecuencia en términos de cadenas, capas o poliedros, formados todos ellos por la unión de las unidades tetraédricas fundamentales. En cualquier caso, el efecto es un retículo de jaulas o cavidades interconectadas por poros y canales intracrista

linos cuyas secciones transversales más estrechas tienen esencialmente un diámetro uniforme. Los diversos aluminosilicatos cristalinos pueden clasificarse por el patrón geométrico de su estructura con su tamaño de poros correspondiente, y por la relación molar sílice-alúmina a la que responde su composición.

Los métodos de sintetizar los diversos aluminosilicatos cristalinos son bien conocidos. Por regla general, se prepara una mezcla de reacción que comprende hidróxido de sodio en solución acuosa, aluminato de sodio, u otro precursor de alúmina adecuado, y silicato de sodio u otra fuente de sílice adecuada con inclusión de sílice coloidal. Las condiciones de reacción, así como la relación molar de los reactivos, se controlan cuidadosamente para precipitar un producto de aluminosilicato cristalino particular. Típicamente, se pone en digestión la mezcla de reacción a la temperatura ambiente durante hasta aproximadamente 40 horas, después de lo cual se calienta la misma con agitación a una temperatura comprendida entre aproximadamente 82° y aproximadamente 121°C. Las aguas madres, que comprenden silicato de metal alcalino residual, se filtran o se decantan después del producto sólido constituido por el aluminosilicato cristalino, el cual, después de ello, se lava, se seca y se recupera en forma de partí

culas finamente divididas comprendidas dentro del in
tervalo de 0,05 a 0,5 micras.

5 Si bien los aluminosilicatos cristalinos se
reconocen ampliamente por su valor catalítico, en par
ticular con respecto a las reacciones de conversión
de hidrocarburos, exhiben con frecuencia una activi-
dad extremadamente alta, por lo que es difícil de con
trolar la selectividad del producto. Por esta razón,
es habitual disponer el aluminosilicato cristalino fi
10 namente dividido en una matriz de óxido inorgánico re
fractario corrientemente sílice, alúmina, o sílice-alú
mina, para promover la selectividad y/o la estabilidad
del catalizador con respecto a una reacción particular
de conversión de hidrocarburos. Se ha encontrado que
15 la efectividad de un óxido inorgánico refractario con
respecto a una reacción dada de conversión de hidrocar
buros depende no sólo del óxido inorgánico refractario
seleccionado, sino también del método de dispersión
del aluminosilicato cristalino finamente dividido en
20 el mismo.

Es un objeto de esta invención proporcionar
un nuevo método para la fabricación de una composición
catalítica que comprende un aluminosilicato cristalino
dispersado en una matriz de alúmina. En uno de sus as-
25 pectos amplios, la presente invención incorpora un má

todo de fabricación de una composición catalítica que comprende: (a) mezclar hidróxido de amonio y sulfato de aluminio en solución acuosa en una relación tal que se obtenga un producto de hidrólisis parcial soluble de dicho sulfato de aluminio; (b) mezclar un aluminosilicato cristalino con el producto de la hidrólisis parcial; (c) después de ello, efectuar la hidrólisis completa de dicho sulfato de aluminio y envejecer la mezcla resultante durante un período de tiempo comprendido entre 2 y 20 horas; (d) separar y lavar el producto sólido para dejarlo exento de materia soluble; y (e) secar el producto lavado para producir una composición que comprende dicho aluminosilicato cristalino dispersado en alúmina.

Otro objeto de esta invención se refiere a un procedimiento para convertir un material de carga hidrocarburado en productos hidrocarbурados normalmente líquidos que hierven a temperatura más baja, que comprende hacer reaccionar dicho material de carga e hidrógeno en condiciones de hidrocraqueo en contacto con un catalizador que comprende una composición de aluminosilicato cristalino y alúmina, un componente de un metal del Grupo VIB y un componente de un metal del Grupo VIII, caracterizado porque dicho catalizador se prepara por el método siguiente: (A) repetición de las etapas (a)

a (d) antes citadas; (B) impregnación del producto sólido con un metal del Grupo VIB y un metal del Grupo VIII; y (C) calcinación de la composición resultante a una temperatura comprendida entre 593° y 927°C.

5 Otros objetos y realizaciones de esta invención resultarán evidentes a lo largo de la memoria descriptiva detallada que sigue.

10 El material de carga hidrocarburado que se somete a hidrocrqueo de acuerdo con el procedimiento de esta invención es adecuadamente una fracción hidrocarburada de petróleo que hierve en el intervalo de 204° a 649°C. De acuerdo con el presente procedimiento, el material de carga hidrocarburado se hace reaccionar con hidrógeno en condiciones de hidrocrqueo que incluyen una presión de hidrógeno comprendida entre 35 y 205 atmósferas, una temperatura comprendida entre 260° y 538°C, una velocidad espacial horaria del líquido comprendida entre 0,25 y 10, y una relación de hidrógeno a material de carga hidrocarburado comprendida entre 356 y 2.673 vol/vol.

15 20 25 Las fracciones hidrocarbурadas de petróleo que pueden utilizarse como materiales de carga incluyen, así pues, los gasoils, fueloils, kerosenos, etc., recuperados como destilados en la destilación atmosférica de los petróleos crudos, así como los gasoils de

vacío ligeros y pesados resultantes de la destilación a vacío del crudo reducido, los aceites de ciclo ligeros y pesados recuperados del procedimiento de craqueo catalítico, gasoils de coquizador ligeros y pesados resultantes de la coquización a baja presión, destilados de alquitrán de hulla, y análogos. Los aceites residuales, a los que se hace referencia frecuentemente como aceite asfáltico, asfalto líquido, aceite negro, residuo, etc., obtenidos como residuos líquidos o semilíquidos después de la destilación atmosférica o a vacío de los petróleos crudos, pueden tratarse en este procedimiento aun cuando puede ser deseable mezclar tales aceites con fracciones hidrocarbурadas de petróleo que hierven a temperatura más baja para una operación económica.

De acuerdo con el método de esta invención, se mezcla hidróxido de amonio con sulfato de aluminio en medios acuosos en una relación tal que se obtenga un producto de hidrólisis parcial soluble de dicho sulfato de aluminio. La hidrólisis parcial del sulfato de aluminio se realiza adecuadamente mezclando el hidróxido de amonio y el sulfato de aluminio en una relación molar de aproximadamente 4 a 1 y agitando los mismos juntamente hasta que se obtiene una solución. La hidrólisis parcial se efectúa convenientemente en solución

acuosa, usualmente, por adición de una solución acuosa diluida de hidróxido de amonio a una solución acuosa diluida de sulfato de aluminio. El producto de hidrólisis parcial que se considera en esta memoria puede describirse como sulfato de aluminio en el que dos de los tres radicales sulfato se han reemplazado por radicales hidroxilo. Sin embargo, es muy posible que el producto de hidrólisis parcial exista en forma de un complejo químico que, no obstante, comprenda una relación de aproximadamente 2 radicales hidroxilo por cada ion aluminio presente. En cualquier caso, el producto de hidrólisis parcial de esta invención es único con respecto al sulfato de aluminio y a los otros productos de hidrólisis del mismo por el hecho de que aquél existe en solución a un pH relativamente alto de aproximadamente $4,0 \pm 0,2$, y en virtud de sus sustituyentes hidroxilo adquiridos, queda unido químicamente al aluminosilicato cristalino que se describe más adelante en esta memoria en una relación fijada con anterioridad a la gelificación para dar una composición de catalizador más uniforme. Se apreciará que una hidrólisis seleccionada como la que se considera en esta memoria se efectúa óptimamente en condiciones de agitación rápida y contacto íntimo de los reactivos. De importancia particular para la presente invención es

10.9.75.

el hecho de que el producto de la hidrólisis parcial puede mezclarse con el aluminosilicato cristalino como fuente de alúmina a un pH más alto que en el caso normal.

5 Un aluminosilicato cristalino se mezcla luego con el producto de hidrólisis parcial de sulfato de aluminio descrito, preferiblemente en una cantidad tal que se obtenga de 5 a 95% en peso del producto final, después de lo cual se completa la hidrólisis.

10 El aluminosilicato cristalino mezclado con el producto de la hidrólisis parcial es preferiblemente un aluminosilicato cristalino de tipo X ó Y preparado sintéticamente, o bien una faujasita que exista en estado natural. Los materiales preferidos se caracterizan por estructuras de red cristalina básicamente
15 similares. Así, las unidades estructurales fundamentales antes mencionadas, tetraedros de SiO_4 y de AlO_4 , se unen para formar anillos de cuatro miembros y de seis miembros, y los anillos se disponen de tal manera que la
20 estructura resultante se asemeja a un octaedro truncado en el que los anillos de cuatro miembros forman seis lados o caras del mismo y los anillos de seis miembros forman los ocho lados o caras restantes. Los octaedros truncados resultantes están interconectados en las
25 caras hexagonales por medio de un prisma hexagonal forma

do por dos de los anillos de seis miembros de tetraedros para formar una red cristalina que comprende cavidades o jaulas en comunicación abierta mediante canales que permiten un acceso tridireccional a las mismas.

5 En general, los aluminosilicatos cristalinos preferidos se caracterizan por una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comprendida entre 2 y 6 y por aberturas de poro comprendidas dentro del intervalo de 6 a 15 Angstroms, teniendo el tipo X preparado sintéticamente una relación
10 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comprendida entre 2 y 3, y teniendo el tipo Y una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que excede de 3. Los aluminosilicatos cristalinos preferidos pueden prepararse de acuerdo con métodos bien conocidos tales como los que se indican en la Patente de los EE.UU. número
15 2.882.244 y en la Patente de los EE.UU. número 3.130.007.

De acuerdo con una realización preferida de esta invención, el aluminosilicato cristalino es un aluminosilicato cristalino de base intercambiada que
20 comprende cationes seleccionados del grupo constituido por los cationes magnesio, calcio, bario, cerio, lantano, praseodimio, neodimio, ilinio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, escandio, itrio, lutecio, y/o hidrógeno. El aluminosilicato cristalino es preferiblemente un aluminosilicato
25

cristalino intercambiado con tierras raras, conteniendo el aluminosilicato cristalino cantidad suficiente de cationes de tierras raras para producir un catalizador final que contenga de 1,0 a 10% en peso de metales de las tierras raras.

5

En cualquier caso, el sulfato de aluminio se hidroliza después de ello completamente a un pH alcalino, como por ejemplo por adición ulterior de hidróxido de amonio a aquél. El producto sólido resultante se envejece ventajosamente en sus aguas madres durante un período de tiempo comprendido entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 horas a una temperatura comprendida entre 29° y 149°C. Se ha encontrado que el procedimiento de envejecimiento es particularmente ventajoso cuando el producto de aluminosilicato cristalino y alúmina de esta invención se impregna adicionalmente con un metal del Grupo VIB y/o un metal del Grupo VIII para uso como un catalizador de hidrocraqueo de actividad mejorada.

10

15

20

El producto sólido así obtenido se separa de la mezcla de reacción, adecuadamente por filtración, se lava con agua y se seca. Un método conveniente comprende recuperar el producto sólido en forma de una torta de filtración, la cual se pone luego nuevamente en suspensión en agua para darle una consistencia su-

25

ve y se somete a secado por pulverización. Así, la suspensión acuosa se pulveriza en un estado atomizado en una atmósfera de gases inertes calientes para que tenga lugar una evaporación rápida de la humedad, de tal modo que las partículas secas de un intervalo de tamaños predeterminado se precipiten de la pulverización. Si así se desea, la torta de filtración antes citada puede lavarse con agua para concentrar y eliminar parcialmente las materias solubles antes del secado por pulverización. Alternativamente, el material secado por pulverización puede ponerse de nuevo en suspensión y someterse a uno o más lavados con agua para reducir el contenido en materias solubles a un nivel aceptable.

El producto sólido secado por pulverización tiene características excelentes de formación de pastillas y de flujo, que se atribuyen a su contenido de humedad y a su distribución de tamaños de partículas. Las partículas secadas por pulverización pueden introducirse directamente en una máquina de producción de pastillas sin lubricante o aglutinante alguno. Alternativamente, el producto sólido secado por pulverización puede mezclarse con un aglutinante temporal tal como poli(alcohol vinílico), almidón o Sterotex, en cantidades comprendidas entre 1 y 10% en peso. El aglutinante temporal es un coadyuvante útil para la forma

ción de pastillas en la producción comercial, en la que las condiciones del secado por pulverización no se controlan tan cuidadosamente. Las partículas secadas por pulverización que contienen aglutinante temporal se convierten en partículas de tamaño y forma deseados por métodos tales como formación de pastillas, extrusión, etc. Por calcinación subsiguiente, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 427° y 649°C, en atmósfera de aire, el aglutinante temporal se quema, siendo eliminado así de las partículas con formadas.

La composición de aluminosilicato cristalino y alúmina preparada de acuerdo con esta invención puede utilizarse ventajosamente como catalizador, o como un componente de un catalizador, para efectuar una diversidad de procedimientos de conversión de hidrocarburos con inclusión de la polimerización de olefinas, la alcohilación de isoparafinas o aromáticos con olefinas, la isomerización de parafinas, y la reformación de nafta.

En la preparación ulterior del catalizador de hidrocrqueo de esta invención, la composición de aluminosilicato cristalino y alúmina antes citada se impregna con un metal del Grupo VIB y/o un metal del Grupo VIII. De los metales del Grupo VIB, por ejemplo

cromo, molibdeno y wolframio, se prefiere el molibde-
no. De los metales del Grupo VIII, por ejemplo hierro,
níquel, cobalto, platino, paladio, rutenio, rodio, og
mio e iridio, se prefiere níquel o cobalto. En general,
5 el metal del Grupo VIB constituirá de 6 a 20% en peso
del producto catalizador final, y el metal del Grupo
VIII constituirá de 0,1 a 10% en peso del mismo. El
metal o metales seleccionado(s) pueden mezclarse con
la composición de aluminosilicato cristalino y alúmi
10 na de cualquier manera convencional o conveniente por
cualquiera otra. Por ejemplo, dicha composición puede
remojar, bañarse, suspenderse o sumergirse de cual
quier otro modo en una solución de un compuesto ade-
cuado de uno o más metales de los Grupos VIB y VIII.
15 Alternativamente, los metales pueden incorporarse a
dicha composición utilizando soluciones individuales
de los mismos y en cualquier secuencia conveniente.
La composición catalítica final, una vez que la tota
lidad de los componentes están presentes en ella, se
20 seca usualmente durante un período de tiempo compren
dido entre 2 y 8 horas en un secador de vapor y se
oxida subsiguientemente en una atmósfera que contiene
oxígeno, tal como aire, a una temperatura elevada com
prendida entre 593° y 927°0 durante un período de tiem
25 po comprendido entre 1 y 8 horas. Después de este pro-

cedimiento de oxidación a temperatura alta, el catalizador puede reducirse durante un período de tiempo comprendido entre 0,5 y 1 hora a una temperatura comprendida dentro del intervalo de 371° a 538°C, en presencia de hidrógeno. El catalizador se mejora frecuentemente cuando se somete adicionalmente a una técnica de presulfuración destinada a incorporar de 0,05 a 0,5% en peso de azufre. Este tratamiento de presulfuración tiene lugar en presencia de hidrógeno y de un compuesto adecuado que contiene azufre tal como sulfuro de hidrógeno, disulfuro de carbono, y análogos. Esta técnica implica tratar el catalizador reducido con un gas de sulfuración, tal como una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que contiene aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de sulfuro de hidrógeno, en condiciones suficientes para efectuar el grado deseado de sulfuración. Estas condiciones incluyen una temperatura comprendida dentro del intervalo de 10° a 593°C, y preferiblemente una atmósfera sustancialmente exenta de agua.

EJEMPLO I

Se disolvieron aproximadamente 3000 g de un sulfato de aluminio hidratado que contenía el equivalente de 500 g de alúmina, en 3700 cm³ de agua, y la solución resultante se mezcló con una solución de amoníaco

níaco acuoso. La solución de sulfato de aluminio se trató en cargas de 1250 cm³, añadiéndose 306 cm³ de solución de amoníaco acuoso al 28% a cada carga, con agitación enérgica. El producto era una solución transparente con un pH de aproximadamente 4,1. Se dispersaron aproximadamente 570 g de un aluminosilicato cristalino de Tipo Y finamente dividido, intercambiado con tierras raras, en la solución agitada enérgicamente, y se continuó la agitación durante 1 hora. Después de ello, se ajustó el pH a 8,5 por adición de 1200 cm³ de una solución acuosa de amoníaco al 15%, y se añadieron 2000 cm³ adicionales de agua para fluidizar la mezcla. Se agitó dicha mezcla durante 2,5 horas a la temperatura ambiente y luego se envejeció adicionalmente a 95°C durante aproximadamente 10 horas. La suspensión envejecida se filtró en un embudo Buchner, se lavó con 3000 cm³ de agua caliente, y se secó. El producto secado se lavó adicionalmente hasta dejarlo exento de sulfato, con una solución de amoníaco acuoso que tenía un pH de aproximadamente 8. El producto se secó de nuevo después a 149°C durante 4 horas.

EJEMPLO II

Aproximadamente 250 g del producto secado del ejemplo anterior se trituraron con 20 g de almi-

dón y 180 cm³ de agua, y la pasta resultante se extru-
yó a 69 atmósferas. El producto extruido se secó en
estufa y se calcinó a 550°C durante 3 horas. Las par-
tículas del producto extruido calcinadas tenían una
5 densidad media a granel de 0,54 gramos por cm³. Las
partículas secadas (143 g) se sumergieron después de
ello en una solución acuosa (150 cm³) que contenía
17,8 g de nitrato níqueloso, 38,03 g de ácido molíbdí-
co al 85% y 18 cm³ de solución acuosa de amoníaco al
10 28%, evaporándose subsiguientemente la solución a se-
quedad en contacto con las partículas del producto
extruido en un secador rotativo de vapor de agua. La
composición catalítica final, después de secado y cal-
cinación a 593°C durante 1 hora, arrojó por análisis
15 un contenido de 2% en peso de níquel y 12% en peso de
molibdeno. Las partículas del producto extruido tenían
una densidad media a granel de 0,69 g/cm³.

EJEMPLO III

20 En este ejemplo, se preparó una composición
catalítica mediante mezclado en seco de 500 g de alúmi-
na finamente dividida con 570 g de aluminosilicato orig-
talino de Tipo Y finamente dividido, intercambiado con
tierras raras. Esta mezcla física se trituró con aproxi-
25 madamente 20 g de almidón y 180 cm³ de agua, y la pas-

ta resultante se extruyó a 69 atmósferas. El producto extruido se calcinó a 550°C durante 3 horas, y después de ello se impregnó con 2% en peso de níquel y 12% en peso de molibdeno como se describe en el Ejemplo II.

5 La composición catalítica, en este caso, se calcinó también a 593°C durante 1 hora.

EJEMPLO IV

10 Aproximadamente 110 cm³ de cada uno de los catalizadores de los Ejemplos II y III se redujeron y se sulfuraron haciendo pasar una relación molar 10:1 de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno sobre el cataliza-

15 dor a 413°C durante 3 horas a un caudal de 42 litros por hora. El catalizador reducido y sulfurado se enfrió y se mantuvo en una atmósfera de nitrógeno seco. En todos los casos, 100 cm³ del catalizador se dispusieron después de ello como un lecho fijo en un reactor tubular vertical incluido en el interior de un horn-

20 o. Un gasoil de vacío de Farmer's Unión se trató sobre el catalizador a una velocidad espacial horaria del líquido de 1,0, mezclado con hidrógeno con una relación de hidrógeno a carga hidrocarburada de 2.146 vol/vol. La temperatura del horno se mantuvo a 393°C y la presión del reactor a 137 atmósferas. El mate-

25 rial de carga de gasoil de vacío tenía un intervalo

de ebullición de 335 a 570°C, y contenía 2,47% en peso de azufre, 1400 partes por millón de nitrógeno, 54,4% en volumen de aromáticos y 45,6% en volumen de parafinas y naftenos. El producto sometido al hidrocraqueo se destiló en todos los casos, y se determinó la cantidad destilada a 343°C como medida de comparación.

El catalizador del Ejemplo II de esta invención dió un producto del que un 77,5% destilaba a 343°C. Por el contrario, el catalizador del Ejemplo III, sustancialmente el mismo que el del Ejemplo II excepto que la alúmina y el aluminosilicato cristalino intercambiado con tierras raras se prepararon como una mezcla física, dió un producto del que sólo destilaba un 19% a 343°C.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 9 de Agosto de 1974, bajo el N° 496.239, y el 9 de Agosto de 1974, con el N° 496.241, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -
=====

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:

5 1ª.- Método de fabricación de una composición catalítica que comprende: (a) mezclar hidróxido de amonio y sulfato de aluminio en medios acuosos en una relación tal que se obtenga un producto de hidrólisis parcial soluble de dicho sulfato de aluminio; (b) mezclar un aluminosilicato cristalino con el producto de la hidrólisis parcial; (c) efectuar, después de ello, la hidrólisis completa de dicho sulfato de aluminio, y envejecer la mezcla resultante durante un período de tiempo comprendido entre 2 y 20 horas; (d) separar y lavar el producto sólido hasta dejarlo exento de materia soluble; y (e) secar el producto lavado para obtener una composición catalítica que comprende dicho aluminosilicato cristalino dispersado en alúmina.

15 2ª.- El método de la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho producto de hidrólisis parcial se prepara mezclando hidróxido de amonio y sulfato de aluminio en una relación molar de aproximadamente 4 a 1.

20 3ª.- El método de la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque dicho aluminosilicato cristalino es una faujasita.

25 4ª.- El método de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque dicho aluminosilicato cristalino es una faujasita con una relación de

sílice a alúmina de al menos 3.

5 5ª.- El método de cualquiera de las reivin
dicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque dicho alumi
nosilicato cristalino se mezcla con dicho producto de
hidrólisis parcial en una cantidad tal que constituya
de 5 a 95% en peso del producto final.

10 6ª.- El método de cualquiera de las reivin
dicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque dicho aluminio
silicato cristalino se ha intercambiado de base con ca
tiones seleccionados de entre magnesio, calcio, bario,
cerio, lantano, praseodimio, neodimio, ilinio, samario,
europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio,
tulio, escandio, itrio y lutecio, e hidrógeno o precu
sors de hidrógeno tales como amonio.

15 7ª.- El método de cualquiera de las reivindi
caciones 1ª a 6ª, caracterizado porque dicho aluminosi
licato cristalino se ha intercambiado de base con catio
nes de tierras raras para proporcionar de 1 a 10% en pe
so de metales de las tierras raras basado en el peso del
20 producto final.

8ª.- El método de cualquiera de las reivindica
ciones 1ª a 7ª, caracterizado porque dicha mezcla se en
vejece durante un período comprendido entre 2 y 20 horas
a una temperatura comprendida entre 29º y 149ºC.

25 9ª.- El método de la reivindicación 1ª, caracte

terizado porque dicho producto de hidrólisis parcial tiene un pH de $4,0 \pm 0,2$.

10^a.-- Método de fabricación de una composición catalítica.


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

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

10

Madrid, 29 OCT. 1975

P. A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder


9.10.75.
MJP/.