



ESPAÑA

(19) ES	(11) NÚMERO 452038	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 1-10-76	
		- 1 OCT. 1976

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
40631/75 4957/76 31641/76	3 de octubre de 1.975 9 de febrero de 1.976 29 de julio de 1.976	Inglaterra " "

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B01J 29/18	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION  
Procedimiento para la producción de zeolita nu-1.

(71) SOLICITANTE (S)  
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1., Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)  
THOMAS VINCENT WHITTAM, BARRY YOULL.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para producir un material de tipo zeolita denominado de aquí en adelante zeolita  $\gamma$ -1, es decir nu-1, util como catalizador.

5 La zeolita nu-1 se puede preparar a partir de una mezcla de síntesis que contiene una fuente de sílice, una fuente de alúmina y un compuesto de amonio cuaternario metilado y/o un producto de degradación catiónico del mismo y/o mezclas, por ejemplo de trimetilamina y metanol, que produce  
10 un compuesto de amonio cuaternario metilado; alternativamente pueden emplearse los correspondientes compuestos de fosfonio.

Ya se ha descrito un considerable número de preparaciones de zeolitas que implican al catión tetrametilamonio. Estas se describen en "Zeolite Molecular Sieves" por D W  
15 Breck (Wiley - Interscience 1974), páginas 304 - 312, 348 - 378. A continuación se ofrece una lista de los que se creen que son los ejemplos más pertinentes, con referencias:

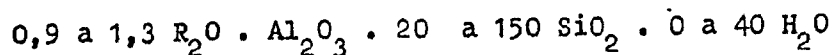
	N-A, N-X, N-Y	US 3306922
	ZK-4	UK 1062879
20	alfa	UK 1074130
	omega	UK 1178186
	TMA-O, TMA-E	Journal of the Chemical Society (Londres) 1970A, 1470-1475
	N	US 3414602
	ZSM-4	UK patentes 1117568, 1227294, 1297256, 1321460 y 1365318
25	TMA-ofretita	UK 1188043

Sin embargo, la zeolita nu-1 se muestra por rayos X y otra información caracterizante como diferente de estas

5 y todas aquellas otras zeolitas naturales y sintéticas. A continuación se ofrecen los datos de rayos X como una carta de registro (ejemplo 13), una table de intensidades derivadas de una carta de registro (ejemplo 1), una tabla de intensidades derivadas directamente de las mediciones de difracción (ejemplos 8, 13 y 14) o el informe de una comparación con una carta convencional de nu-1. Los datos determinaronse utilizando radiación alfa de cobre K.

10 Se cree que la estructura y propiedades diferenciadas de nu-1 resultan de la exploración de síntesis a temperaturas superiores y mayores contenidos en agua que los utilizados hasta el presente, con elevadas relaciones de sílice a alúmina.

15 La invención proporciona zeolita nu-1 que tiene una composición del orden:



20 en donde R representa uno o más de hidrógeno, amonio, fosfonio o  $1/n$  de un catión de un metal de valencia n y que tiene un modelo de difracción de rayos X cuando R es H practicamente como se muestra en la Tabla 1.

25 Esta definición incluye tanto zeolita nu-1 recientemente preparada (el término "recientemente preparada" significa el producto de síntesis y lavado con un secado opcional) y también las formas de la misma resultantes de la deshidratación y/o calcinación y/o intercambio iónico. En la nu-1 recientemente preparada R es o incluye amonio o fosfonio elegidos entre amonio cuaternario metilado y fosfonio cuaternario metilado y productos de degradación catiónica de los mismos (denominados de aquí en adelante como Q) y pueden incluir un metal alcalino, especialmente sodio. El material recientemente preparado puede contener

30

también compuesto cuaternario atrapado en la estructura zeolita, pero ésto no constituye parte de la composición para los fines de la definición. La proporción de tal compuesto es normalmente de 0,5 a 2,5 moles de  $Q_2O$  por  $Al_2O_3$ .

5 La relación de sílice a alúmina es con preferencia de al menos 40.

TABLA 1

Zeolita nu-1 en forma hidrógeno

	d (A)	100 I/Io	d (A)	100 I/Io
10	8,87	18	3,965	73
	8,28	69	3,845	74
	6,53	43	3,81	22
	6,19	75	3,687	16
	4,43	52	3,508	29
15	4,30	51	3,256	27
	4,08	37	2,858	15
	4,03	100		

20 El contenido en agua de la nu-1 recientemente preparada depende de las condiciones en las cuales ha sido secada después de la síntesis.

En las formas calcinadas de nu-1, R puede ser un metal alcalino, pero incluye menos o nada del compuesto de amonio o fosfonio, puesto que estos son quemados en presencia de aire, dejando hidrógeno como catión restante.

25 Entre las formas intercambiadas ionicamente de nu-1, el amonio ( $NH_4^+$ ) es de importancia ya que se puede convertir fácilmente a la forma hidrógeno mediante calcinación. La

forma hidrógeno y las formas que contienen metales introducidos por intercambio iónico, se describen a continuación adicionalmente.

5 Los datos mostrados en la Tabla 1 incluyen los errores de medición estimados y representan gamas de variación tales como las que son comunes en la técnica de las zeolitas como el resultado de impurezas, de cambios en los cationes asociados representados por R y variaciones en la estructura cristalina detallada dentro del alcance de la estructura esencial de 10 nu-1. En particular, los espacios d de la Tabla 1 pueden ser de hasta 4 % mayor o 2 % menor, la zeolita puede contener una combinación de formas nu-1 de diversas partes de la gama de espacios d y en ciertas formas la línea 6,5-6,6 A puede dividirse en dos. El dibujo adjunto se refiere al tipo de elevado espaciado d con 15 la cresta de división.

Podrá observarse que los datos de la Tabla 1, que se relacionan con la preparación descrita en el ejemplo 8, difieren de los anotados en las memorias provisionales presentadas el 3 de octubre de 1.975 y 9 de febrero de 1.976, ya que no 20 incluyen ciertas líneas. De estas líneas, aquí ya en d (A) 19,4 ha sido identificada con la impureza kenaita y aquella en 6,17 y 3,19 como sodalita.

La zeolita nu-1 se caracteriza además por las siguientes propiedades de absorción de colorantes:

25	(a) Colorantes catiónicos	
	acri flavina	nada
	fenosafranina	nada
	carbocianina	muy fuerte, púrpura ó púrpura/ /azul
	rojo de metilo	muy fuerte
30	rojo de toluileno	nada

(b) Otros colorantes

alizarina	débil
aurina	nada
aluminon	nada sin TMA

5 La determinación de éstas propiedades en comparación con otras zeolitas se describe en el ejemplo 21 dado más adelante.

10 La zeolita nu-1 se caracteriza todavía; más por su capacidad de adsorción para moléculas de diversos tamaños. Se observaron las siguientes capacidades de absorción en % p/p a p/po = 0,5 para la nu-1 en forma hidrógeno del ejemplo 8, que se cree es típica:

TABLA 2

agua 25°C	6,8
n-hexano 25°C	2,7
isobuteno 25°C	0,9
p-xileno 25°C	nada en 2 horas 1,9 en 24 horas

15 La lenta adsorción de p-xileno sugiere que nu-1 tiene espacios internos suficientemente grandes para alojar la molécula de p-xileno, pero que las puertas de entrada a tales espacios son pequeñas, probablemente 6A aproximadamente.

20 A partir de la Tabla 2 es evidente que la zeolita nu-1 absorbe agua en un grado mayor que n-hexano, en un factor de 1,5 a 4, basado en un porcentaje en peso. Por consiguiente, la zeolita nu-1 se considera como que cae dentro de la clase de las denominadas zeolitas "hidrofílicas", incluso aunque su relación de sílice a alúmina puede ser superior a 30 y, de éste

modo, en un nivel previamente descrito como característico del comportamiento hidrófobo, es decir absorción de más n-hexano que agua.

5 Si bien se pueden encontrar todavía otras propiedades caracterizantes de nu-1, la misma es particularmente caracterizada por sus propiedades catalíticas, en la forma hidrógeno, de elevada actividad para la isomerización de xilenos y conversión de etilbenceno, con selectividad contra el desproporcionamiento de xilenos.

10 La invención proporciona un método para fabricar zeolita nu-1 haciendo reaccionar una mezcla acuosa que comprende al menos una fuente de sílice, al menos una fuente de alúmina y al menos un compuesto de amonio cuaternario metilado o de fosfonio cuaternario metilado, teniendo la mezcla la composición molar siguiente:

15	$SiO_2/Al_2O_3$	al menos 10, preferiblemente 20 a 200. especialmente 40 a 100
	$Na_2O/SiO_2$	0 a 0,4 especialmente 0,05 a 0,25
20	$(Na_2O + Q_2O)/SiO_2$	0,1 a 6 preferiblemente 0,1 a 5, especialmente 0,2 a 0,3
	$H_2O/(Na_2O + Q_2O)$	5 a 500, especialmente 100 a 300
	$Q_2O/(Na_2O + Q_2O)$	0,05 a 1, especialmente 0,4 a 0,7

en donde Q es amonio cuaternario metilado o fosfonio cuaternario metilado;

25  $Na_2O$  y  $Q_2O$  se refieren a  $Na_2O$  y  $Q_2O$  libres solamente.

Las expresiones " $Na_2O$  libre" y " $Q_2O$  libre" se entienden generalmente en la técnica de las zeolitas para representar hidróxidos o sales de ácidos muy débiles, tales como ácido alúminico o ácido silícico, de modo que dichos  $Na_2O$  y  $Q_2O$  sean

eficaces en la reacción de síntesis de zeolita. Si se utiliza cristal de agua como fuente de sílice, el contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  y/o  $\text{Q}_2\text{O}$  libre puede disminuirse hasta caer dentro de la gama especificada añadiendo ácido o alúmina y/o Q en forma de una sal de un ácido fuerte, por ejemplo como sulfato, nitrato o haluro.

La fuente de sílice puede ser cualquiera de las normalmente consideradas para utilizarse en la síntesis de zeolitas, por ejemplo sílice sólida en polvo, ácido silícico, sílice coloidal o sílice disuelta. Entre las sílices en polvo utilizables se encuentran las sílices precipitadas, especialmente aquellas preparadas por precipitación a partir de una solución de silicato de metal alcalino, tal como el tipo conocido "KS 300" hecho por AZKO, y productos similares, sílices aerosil, sílices de humo y géles de sílice convenientemente en calidades para utilizarse como pigmentos de refuerzo para caucho o caucho de silicona. Pueden usarse sílices coloidales de diversos tamaños de partículas, por ejemplo 10-15 ó 40-50 micras, vendidas con las marcas registradas "LUDOX", "NALCOAG" y "SYTON". Las sílices disueltas utilizables se incluyen los silicatos de cristal de agua comercialmente disponibles que contienen de 0,5 a 6, especialmente de 2 a 4 moles de sílice por mol de óxido de metal alcalino, silicatos de metal alcalino "activos" tal y como los definidos en la patente británica No. 1.193.254 y silicatos preparados disolviendo sílice en hidróxido de metal alcalino o cuaternario como etapa preliminar en la producción de la mezcla de síntesis.

La fuente de alúmina es más convenientemente aluminato sódico, pero puede ser o incluir una sal de aluminio, por ejemplo, el cloruro, nitrato o sulfato o alúmina misma, la cual preferiblemente deberá encontrarse en forma hidratada o hidratable, tal como alúmina coloidal, pseudoboemita, boemita,

gamma-alúmina o el alfa o beta trihidrato.

En la mezcla de reacción para la síntesis de nu-1, se puede proporcionar al menos parte de la alúmina en forma de uno o más aluminosilicatos.

5 El compuesto de aluminosilicato proporciona preferiblemente al menos 20 %, especialmente 50-100 % de la fuente de alúmina. Si el compuesto de aluminosilicato contiene suficiente sílice, puede proporcionar la totalidad de la fuente de sílice. Sin embargo, y puesto que la relación de sílice a alúmina de la  
10 zeolita nu-1 es mucho más elevada que la de los compuestos de aluminosilicato disponibles en el comercio, la mezcla de reacción contendrá normalmente una fuente adicional de sílice.

El compuesto de aluminosilicato puede ser de origen natural o sintético. En el caso de que sea sintético,  
15 puede ser, por ejemplo, un compuesto cristalino, tal como una zeolita o un compuesto amorfo tal como un gel o un precursor de zeolita o un catalizador de cracking de sílice/alúmina. Si es de origen natural, puede ser, por ejemplo, una arcilla tal como caolin (especialmente en la forma conocida como metacaolin preparado por calcinación de caolin a 500-950°C, especialmente 530-600°C),  
20 o uno o más de los compuestos atapulgita, dickita, haloisita, illita o montmorillonita. Si se desea, se puede utilizar una zeolita de origen natural. Pueden utilizarse sustancias tales como nefelina y calsilita, las cuales son de origen natural o sintético. En la preparación de la mezcla de reacción, deberán tenerse  
25 en cuenta otros reactantes introducidos como parte del material de aluminosilicato, tal como agua y compuestos de metal alcalino; y preferiblemente deberán estar prácticamente ausentes los constituyentes que interfieran, tales como compuestos de elementos  
30 del Grupo II. El compuesto de aluminosilicato utilizado puede ser

aquel preparado por tratamiento con ácido o con cationes no interferentes del correspondiente compuesto que contiene cationes interferentes. Si se desea, el aluminosilicato puede haber sido desaglutinizado mediante lixiviación ácida o al cromo.

5 El empleo de un material de partida de aluminosilicato hace posible una variante del método según la cual se introduce un material en forma particulada y configurada (especialmente como gránulos aproximadamente esféricos de 1 a 10 mm de diámetro de nódulos comprimidos cilíndricos o  
10 cuerpos extrusionados de 2 a 10 mm de diámetro y 5 a 20 mm de longitud) y se elige el contenido en sílice, la temperatura y el tiempo de tal modo que se lleve a cabo la conversión a zeolita nu-1 solamente en las porciones exteriores de aquellas partículas. Mediante este método, se puede obtener directamente  
15 zeolita nu-1 en partículas conformadas y son innecesarios los procedimientos de aglomeración necesarios para preparar tales partículas a partir de polvos. Las condiciones típicas para dicha variante del método incluyen:

20	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	12 - 25
	temperatura	150 - 200°C
	tiempo	1,5 a 3,0 días

El contenido en agua de la mezcla de reacción es con preferencia superior a 500, especialmente del orden de 1.000 a 4.000, moles por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

25 Las proporciones relativas de  $\text{Q}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  pueden elegirse en relación con el contenido en sodio proyectado de la zeolita producida, contenido en sodio y, de este modo, cuanto menor sea la necesidad de un intercambio iónico, menor será la proporción de  $\text{Na}_2\text{O}$ . La gama preferida de 0,4 a 0,7 es  
30 de una utilidad general a la hora de proporcionar una zeolita

que requiera un tratamiento de intercambio iónico moderadamente intenso, todavía sin el elevado coste de una alta proporción de  $Q_2O$ .

5 La reacción debe continuarse hasta preferible-  
mente, pero no más allá, el tiempo en el cual el producto de  
zeolita contiene al menos 50 % p/p de nu-1. Este tiempo depen-  
de de la temperatura y concentraciones relativas de reactantes  
y el hecho de si la mezcla de reacción está quieta o agitada.  
10 Si el tiempo de reacción es excesivo, la zeolita nu-1 se con-  
vierte entonces en otros productos. La reacción viene seguida  
preferiblemente por un muestreo de la mezcla y examen de la  
misma a intervalos. Un tiempo de reacción típico es del orden  
de 12 a 300 horas. La temperatura es convenientemente del orden  
de 80 a 300°C, con preferencia de 135 a 280°C y en especial de  
15 150 a 250°C.

Además de los ingredientes ya mencionados,  
la mezcla de reacción puede contener zeolita de cristalización  
y/o un agente mineralizante tal como un nitrato, haluro o sul-  
fato de un metal alcalino. Dicho agente se puede añadir como  
20 tal o formarse in situ por la reacción de un hidróxido, alumi-  
nato o silicato de metal alcalino con el ácido, sal cuaterna-  
ria o sal de aluminio adecuada.

Al final de la reacción, la fase sólida se  
recoge en un filtro y se lava tras lo cual se encuentra lista  
25 para las ulteriores etapas tales como secado, deshidratación  
e intercambio iónico.

Si el producto de la reacción contiene iones  
de metal alcalino, estos han de ser al menos eliminados par-  
cialmente al objeto de preparar la forma hidrógeno de nu-1,  
30 pudiéndose llevar a cabo ésto mediante intercambio iónico con

un ácido, especialmente un ácido mineral fuerte tal como ácido clorhídrico, o por medio del compuesto amónico, preparado por intercambio iónico con una solución de una sal amónica tal como cloruro amónico. Dicho intercambio iónico se puede realizar enlechando una o varias veces con la solución. La zeolita se calcina normalmente después del intercambio iónico y se puede calcinar antes o entre las etapas.

En general, el catión o cationes de zeolita nu-1 puede reemplazarse por cualquier catión o cationes de metales y particularmente por aquellos de los grupos Ia, Ib, IIa, IIB, III (incluyendo tierras raras), VIIa (incluyendo manganeso), VIII (incluyendo metales nobles) y por plomo y bismuto. (La Tabla Periódica es la mostrada en "Abridgments of Specifications" publicado por la oficina de Patentes británica).

Al objeto de preparar un catalizador, se puede incorporar zeolita nu-1 en una matriz inorgánica, con otros materiales que pueden ser inertes o catalíticamente activos. La matriz puede estar presente simplemente como un agente aglomerante para mantener entre sí las pequeñas partículas de zeolita (0,005 a 10 micras), o se puede añadir como un diluyente para controlar la cantidad de conversión en un proceso que de otro modo procedería a una velocidad demasiado alta, conduciendo a un taponamiento del catalizador como resultado de una excesiva formación de coque. Los diluyentes inorgánicos típicos incluyen los materiales soporte para catalizadores tales como alúmina, sílice y arcillas caolínicas, bentonitas, montmorillonitas, sepiolita, attapulgita, tierra de batán, materiales porosos sintéticos tales como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ThO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-BeO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , o cualquier combinación de estos óxidos. Un modo eficaz de mezclar zeolita nu-1

con tales diluyentes consiste en mezclar lechadas acuosas adecuadas en una tobera de mezclado y secar entonces por aspersion la lechada. Otras formas de mezclado se pueden utilizar si así se desea.

5                    Si la zeolita nu-1 en cualquier forma catiónica o como un material compuesto catalítico se intercambia o impregna con componentes de hidrogenación/deshidrogenación, tales como Ni, Co, Pt, Pd, Re, Rh, se pueden preparar catalizadores de hidrocracking y de reformado, especialmente si el contenido en Na<sub>2</sub>O es inferior a 0,03 % p/p.

10                    Un proceso de conversión de hidrocarburos preferidos según esta invención, comprende poner en contacto una alimentación de un alquilbenceno o una mezcla de alquilbencenos, bajo condiciones de isomerización, en fase vapor o  
15                    líquida, con un catalizador que comprende zeolita nu-1, especialmente en la forma hidrógeno preferida, con un contenido en óxido de sodio inferior a 0,15% p/p.

20                    En fase vapor, las condiciones de isomerización adecuadas incluyen una temperatura del orden de 100 a 600°C, con preferencia de 200 a 450°C y una presión del orden de 0,5 a 50, con preferencia de 1 a 5, atmósferas absolutas (ata).

25                    En fase líquida, las condiciones de isomerización adecuadas una temperatura de 0 a 350°C, una presión del orden de 1 a 200, preferiblemente 5 a 70 ata y, en un sistema de flujo, una velocidad espacial del orden de 1 a 100, preferiblemente de 1 a 30 p/p hora, siendo empleadas las velocidades de flujo mayores cuando las temperaturas son también mayores. Opcionalmente, está presente un diluyente, convenientemente  
30                    uno o más de aquellos diluyentes que tienen una temperatura

crítica superior a la temperatura de isomerización a utilizar, e incluyen tolueno, etilbenceno, trimetilbenceno, naftenos y parafinas. Con preferencia, el diluyente, si está presente, asciende a una cantidad de 1 a 90 % en peso de la alimentación a la reacción de isomerización. En los procesos antes mencionados, el catalizador no contiene preferiblemente componente de hidrogenación/deshidrogenación.

Opcionalmente, la reacción de isomerización se efectúa en presencia de hidrógeno. Una relación molar adecuada de hidrógeno a alquilbenceno reside en la gama de 3 a 30:1. Si se emplea hidrógeno, es preferible que el catalizador comprenda un metal del grupo VIII de la Tabla Periódica junto con la zeolita. Con preferencia, el metal del grupo VIII es platino. La cantidad de metal empleado reside preferiblemente en la gama de 0,1 a 2 % en peso de metal basado en el peso total de catalizador. Si se desea, el catalizador puede contener uno o más metales adicionales, por ejemplo, renio, convenientemente en una gama de 0,1 a 2 % en peso basado en el peso total de catalizador.

Preferiblemente, el alquilbenceno es un xileno, por ejemplo m-xileno para la conversión a p-xileno, o una mezcla de xilenos, posiblemente con etilbenceno. La cantidad de etilbenceno presente dependerá en cierto grado de la fuente de la mezcla de xilenos, pero normalmente oscilará entre 0 y 25 % en peso de la alimentación. En ciertos procesos de isomerización de xileno de la técnica anterior, es necesario limitar la cantidad de etilbenceno en la alimentación hasta una cantidad relativamente pequeña, es decir inferior a 6 %, ya que por encima de éste nivel los catalizadores usados no pueden disgregarse al etilbenceno el cual tiende, por consiguiente, a acumularse

en las corrientes de recicló. El proceso de la invención es capaz de manejar alimentaciones que contienen cantidades relativamente altas de etilbenceno (por ejemplo 6-25 %) así como cantidades relativamente bajas del mismo.

5 La isomerización se puede efectuar en presencia de vapor de agua en una concentración de, por ejemplo, 500 a 10.000 y preferiblemente 1.000 a 5.000 ppm en peso de la alimentación.

10 En los siguientes ejemplos, los ingredientes tenían las siguientes propiedades:

silice AKZO KS 300 98,9 %  $\text{SiO}_2$  1,1%  $\text{Na}_2\text{O}$

Fórmula de aluminato sódico  $1,25 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

"TMAOH" representa hidróxido de tetrametilamonio y la solución usada contiene 25 % p/p de TMAOH.

15 Fórmula de metacaolin :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ ; preparado por calcinación de caolin en aire durante 17 horas a 550°C.

#### EJEMPLO 1

#### Preparación de la forma Na - Q de zeolita nu-1

20 Para esta preparación la mezcla de síntesis tenía la composición

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59,3 \text{SiO}_2 \cdot 12,65 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10,76 \text{Q}^+ \cdot 36,06 \text{OH}^- \cdot 3580,3 \text{H}_2\text{O}$ .

25 Se suspende sílice sólida (36 g de AKZO grado KS 300) en una mezcla de 39,2 g de solución de TMAOH y 500 g de agua. A continuación se disuelven 1,8 g de aluminato sódico sólido y 8,6 g de hidróxido sódico sólido en 115 g de agua y se agita en la suspensión de sílice (10 minutos). La lechada resultante se calienta durante 8 días a 170°C en una camisa Pyrex

de 1 litro (R.T.M.) en un autoclave de 5 litros, sin agitación. Después de enfriar a unos 60°C, la lechada se filtra y se lava con 500 ml de agua caliente y se seca a 120°C. El producto, zeolita nu-1, tiene los siguientes datos de difracción de rayos X mostrados en la Tabla 3 y la composición  $0,7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0,3 \text{ Q}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 52 \text{ SiO}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  en donde Q es tetrametilamonio, teniendo un tamaño de cristalita de aproximadamente 5 micras.

Este producto se calcina en aire durante la noche a 550°C y resulta tener practicamente el mismo modelo de difracción de rayos X que la zeolita nu-1 que contiene tetrametilamonio hidratado.

TABLA 3

Datos de difracción de rayos X = nu-1 recientemente preparada (Ejemplo 1)

	d(Å)	100 I/I <sub>0</sub>	d(Å)	100 I/I <sub>0</sub>
15	K 19,4	2,5	4,01	100
	11,33	2,5	3,95	38
	8,80	8,0	3,83	62
	8,23	41	3,51	35
20	6,94	2,5	3,42	24
	6,49	32	3,24	11
	S-1 6,17	55	S 3,19	11
25	5,61	11	3,08	11
	5,34	10	2,98	11
	4,41	46	2,94	5
	4,28	49	2,85	8
			2,76	8
			2,73	4
		2,67	10	

Observaciones: K representa una línea identificada como Kenyaita.  
S representa líneas identificadas como sodalita.  
S-1 representa una línea de nu-1 reforzada por una línea próxima de sodalita.

5

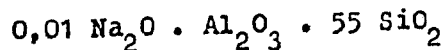
EJEMPLO 2

Preparación de la forma hidrógeno de nu-1

El producto calcinado del ejemplo 1 se intercambia con lechada tres veces con su propio peso de una solución de cloruro amónico al 10 % a 25°C durante 1 hora para cada etapa de intercambio. El producto se calcina en aire durante la noche a 550°C y resulta tener el mismo modelo de difracción de rayos X que la zeolita nu-1 originalmente preparada en el ejemplo 1, teniendo un tamaño de cristalita de aproximadamente 5 micras y la composición:

10

15



Esta zeolita nu-1 en forma hidrógeno tiene una capacidad de adsorción de agua de 3,5 % p/p (p/po = 0,7, 25°C), y adsorbe 3% p/p de n-hexano (p/po = 0,6, 25°C). No adsorbe significativamente p-xileno. Estos resultados sugieren un tamaño de ventana de al menos 5A, pero inferior a 6A.

20

EJEMPLO 3

Isomerización de xilenos

La zeolita nu-1 en forma hidrógeno del ejemplo 2 se utiliza como catalizador en la isomerización de mezclas de xilenos conteniendo solamente 7% de p-xileno y 11 % de etilbenceno. Se encuentra que el catalizador exhibe unas velocidades de decadencia muy bajas y proporciona una conversión prácticamente completa y muy ventajosa de etilbenceno a dietilbenceno.

25

30

no. Igualmente, proporciona una pérdida de xileno muy baja. El cambio de p-xileno a niveles de equilibrio sobre zeolita nu-1 se obtiene a una temperatura de 200°C por debajo de la conseguida con un catalizador de isomerización de xilenos a base de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### EJEMPLO 4

##### Preparación utilizando una mezcla de bajo contenido en sodio

Se disuelven 0,9 g de polvo de aluminato sódico y 2,2 g de nódulos de hidróxido sódico en 300 ml de agua. Se añaden 29,4 g de solución de TMAOH a esta solución y se agitan en la misma 18 g de sílice fina. La suspensión resultante se agita durante 1 hora a 60°C y se mantiene luego a 170°C en un autoclave durante 6 días y medio. La mezcla de reacción tiene una composición con las siguientes relaciones molares:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ ;  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,11$ ;  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 0,25$ ;  $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O}) = 250$ ;  $\text{Q}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O}) = 0,57$  en donde Q es tetrametilamonio. La mezcla, después de enfriar a la temperatura ambiente, se filtra, se lava con agua y se seca en aire a 120°C. El sólido finamente dividido resultante se intercambia en lechada mediante suspensión en una solución de 20 g de cloruro amónico en 300 ml de agua a 50°C durante media hora. La zeolita formada se filtra y se lava con agua. En esta etapa, el contenido en sodio de la zeolita es de 0,14 % en peso. El material se calcina entonces a 500°C durante 16 horas. La realización de tres tratamientos adicionales con la solución de cloruro amónico reduce el contenido en sodio a 0,08 %.

#### EJEMPLO 5

##### Isomerización de xilenos

Se preparan nódulos consistentes en 67 % de zeolita en la forma hidrógeno preparada como se ha descrito en

el ejemplo 4, y 33 % de alúmina de pseudobohmita (25 % de agua). Se colocan 7 g de nódulos en un reactor de tamaño laboratorio para la isomerización de xilenos. Se pasa una alimentación de xilenos mezclados (composición como la mostrada en la Tabla 4) por el catalizador a flujos que varían de 10 a 15 cm<sup>3</sup> por hora. Se llevan a cabo tres experimentos que totalizan 24 horas cada uno de ellos, a 450°C y durante cada experimento el catalizador no pierde actividad. Al final de cada experimento, el examen del catalizador revela solo una evidencia muy pequeña de deposición de carbón sobre el catalizador. La composición de alimentación y la del producto en los tres experimentos se indica en la Tabla 4.

TABLA 4

	Composición de alimentación (% en peso)	Composición de Producto		
		<u>Exp. 1</u>	<u>Exp. 2</u>	<u>Exp. 3</u>
15 Benceno	0,05	0,90	0,71	0,69
Tolueno	0,27	0,74	0,58	0,60
Etilbenceno	5,80	4,53	4,64	4,77
Paraxileno	8,38	18,92	17,94	17,57
Metaxileno	54,77	47,94	48,47	48,65
20 Ortoxileno	29,30	25,94	26,43	26,54
Aromáticos C <sub>9</sub>	0,3	-	0,53	-
Aromáticos C <sub>10</sub>	0,05	-	0,05	-
Parafina n-C <sub>9</sub>	1,20	sin deter- minar	0,75	sin determi- nar

25 La pérdida de xilenos por desproporcionamiento en cada experimento es de 0,7 % aproximadamente, basado en el tolueno formado. En los procesos convencionales de isomerización empleando catalizadores de sílice/alúmina, se presenta una pérdida del 2 % normalmente y la actividad de tales catalizadores disminuye normalmente en experimentos similares.

EJEMPLO 6

Se repite el proceso descrito en el ejemplo 5 utilizando el mismo catalizador y bajo idénticas condiciones, excepto que la alimentación contiene una cantidad relativamente grande de etilbenceno. La composición de alimentación y la composición del producto en los dos experimentos se resumen en la Tabla 5.

TABLA 5

	Composición de alimentación (% en peso)	Composición de producto	
		<u>Exp. 1</u>	<u>Exp. 2</u>
Benceno	-	1,31	1,42
Tolueno	0,27	0,59	0,60
n-nonano	1,35	1,09	1,16
Etilbenceno	12,20	9,46	9,42
Para-xileno	7,58	16,52	16,47
Meta-xileno	51,27	46,18	46,07
Orto-xileno	27,34	24,18	24,86
Aromáticos C <sub>9</sub>	0,34		
Aromáticos C <sub>10</sub>	0,05		

Este ejemplo demuestra que el catalizador que comprende zeolita nu-1 es capaz de manejar una alimentación que contiene una cantidad relativamente grande de etilbenceno, siendo este último craqueado para formar benceno.

La actividad y selectividad de la forma hidrógeno de zeolita nu-1 del ejemplo 4 son mejores que aquellas de la muestra preparada en el ejemplo 2. Las razones de esto no son del todo claras pero se cree que entre los factores que juegan parte en ello se pueden encontrar los siguientes:

(a) el menor tamaño de cristalitas de la zeolita del ejemplo 4, siendo la mayoría de las mismas de un tamaño inferior a 1 micra.

(b) el contenido en sodio relativamente bajo de la zeolita del ejemplo 4.

5 (c) el método modificado de preparación; (i) mientras que en los ejemplos 1 y 2 la zeolita se lava, se seca a 120°C, se calcina a 550°C, se intercambia en lechada con solución de cloruro amónico y se calcina de nuevo entonces, en el ejemplo 4 la calcinación se lleva a cabo solo después del intercambio en lechada con cloruro amónico; y (ii) en la mezcla de reacción se utiliza una relación  $Q_2O/Na_2O$  bastante mayor que en el ejemplo 1.

10 EJEMPLO 7

Se repite el ejemplo 1 excepto que la síntesis se efectúa bajo una presión de 20 atmósferas de nitrógeno y sin agitación, al objeto de asegurar condiciones tranquilas. El producto tiene la composición

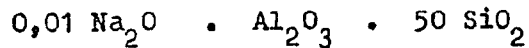
15  $0,7 Na_2O \cdot 2,3 Q_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 52 SiO_2 \cdot 10,5 H_2O$

de la cual aproximadamente 2 moles de  $Q_2O$  no son estructurales y el tamaño de cristalita es de 3 a 5 micras. Su modelo de difracción de rayos X es típico de la zeolita nu-1.

20 EJEMPLO 8  
Preparación de la forma hidrógeno de nu-1

Se mezcla el producto del ejemplo 7 (1,3 % p/p de  $Na_2O$ ) con 2 ml de ácido clorhídrico al 5 % p/p por gramo de producto. La mezcla se hierve bajo reflujo durante 5 horas, se filtra y se lava con agua desmineralizada. El producto lavado  
25 (0,3 % p/p de  $Na_2O$ ) se vuelve a enlechar con 60 ml de ácido clorhídrico al 0,365 % p/p por gramo de sólido, se mantiene a 50°C durante 1 hora, se filtra, se lava con agua desmineralizada y se seca. El producto seco contiene 0,019 % p/p  $Na_2O$ . A continuación se calcina a 450°C durante la noche para efectuar una combustión controlada de su contenido en tetrametilamonio, sin una  
30

elevación excesiva de la temperatura. El producto calcinado tiene la composición



5 Su capacidad de adsorción en porcentaje p/p para agua y n-hexano, se mide a 25°C, p/po 0,5, con los siguientes resultados:

agua	6,8
isobutano	0,9
n-hexano	2,7
p-xileno	nada después de 2 horas; 1,9 después de 24 horas.

10 Estos datos de adsorción sugieren que las puertas de la estructura de zeolita son de un diámetro no mayor de 6 Å.

Los datos de difracción de rayos X para esta forma hidrógeno de nu-1 se indican en la Tabla 6.

15 Cuando se ensaya como en los ejemplos 5 y 6, esta muestra de zeolita es más activa y selectiva que la muestra del ejemplo 4.

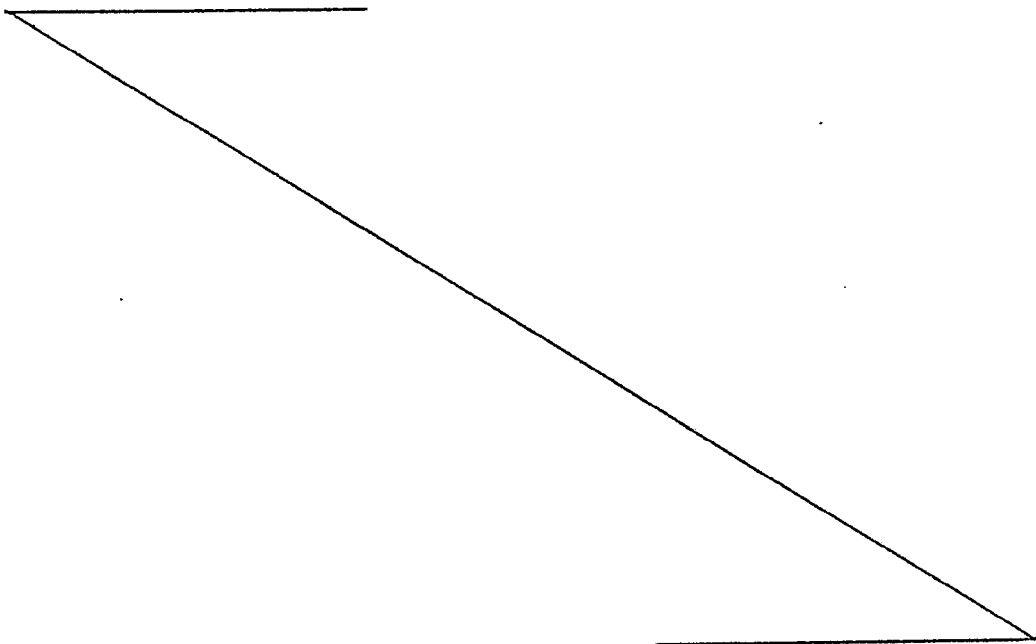


TABLA 6

d (A)	error Est.	100 I/I <sub>0</sub>	d(A)	error Est.	100 I/I <sub>0</sub>	d (A)	error Est.	100 I/I <sub>0</sub>
11,45	0,04	4	3,76	0,01	~4	2,612	0,005	3 b
8,87	0,03	18	3,687	0,005	16	2,574	0,005	1 s
8,28	0,02	69	3,645	0,004	13 s	2,523	0,005	~1
6,53	0,02	43	3,508	0,004	29 b	2,503	0,004	4
6,31	0,03	~11 s	3,430	0,005	8	2,488	0,004	5
6,19	0,02	75 )	3,387	0,008	~1	2,471	0,003	6
5,74	0,02	3	3,256	0,004	27 b	2,448	0,003	~1
5,63	0,02	11 b	3,15	0,01	2 s	2,436	0,003	4
5,36	0,01	10	3,087	0,005	13 b	2,40	0,01	1 b
4,61	0,01	10	2,998	0,004	11 b	2,345	0,003	2
4,43	0,01	52	2,948	0,006	7	2,325	0,005	4 b
4,30	0,01	51	2,912	0,004	10	2,300	0,002	5
4,15	0,02	~2 )	2,876	0,005	11 )	2,253	0,002	1
4,08	0,02	~37 )	2,858	0,004	15 )			
4,03	0,01	100 )	2,823	0,004	7			
3,965	0,005	73 )	2,773	0,005	10 b			
3,94	0,01	hombro )	2,748	0,003	12 b			
3,845	0,005	74 )	2,671	0,004	10 b			
3,81	0,01	~22 )	2,630	0,003	2			

~ = aproximadamente  
s = líneas debidas a impurezas de tipo sodalita  
b = línea amplia  
) = líneas incompletamente resueltas

EJEMPLO 9

Preparación a gran escala

Se repite el ejemplo 7 con la excepción de que la escala se efectúa sobre la base de 46,4 g de aluminato sódico (0,26 moles de  $Al_2O_3$ ) y a excepción de que la síntesis se efectúa a 180°C durante 3 días en un autoclave de 25 litros revestido con "Pyrex" (R.T.M.). El producto tiene un modelo de difracción de rayos X muy similar al del ejemplo 7. Su composición, después del secado a 120°C, es de:

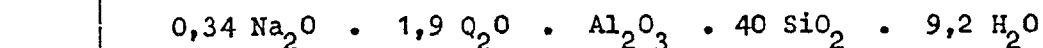


de la cual aproximadamente 1,1 moléculas de 2,2  $Q_2O$  están libremente unidas, dejando 1,1 moléculas que forman parte de la estructura de zeolita.

EJEMPLO 10

Preparación utilizando mezclas de síntesis más concentradas

Se repite el ejemplo 1 utilizando 25 % menos de agua y con un tiempo de síntesis de 6 días a 180°C, en un autoclave de 5 litros revestido con "Pyrex" (R.T.M.), sin agitación y sin gas a presión. El producto, después del secado a 120°C, tiene la composición



de la cual 1,1 moléculas de  $Q_2O$  no son estructurales. Su modelo de difracción de rayos X es del tipo de bajo espaciado d, similar al modelo del producto del ejemplo 7.

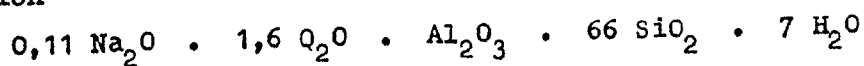
EJEMPLO 11

Preparación a un bajo contenido en sodio y a una mayor concentración

Una mezcla que tiene la composición:



se hace reaccionar en la escala de 3,3 g de aluminato sódico (0,018 moles  $Al_2O_3$ ) de forma tranquila en un autoclave de 5 litros revestido con "Pyrex" (R.T.M.), bajo una presión de nitrógeno de 80 atmósferas a 170°C, durante 8 días. La fase sólida se recoge en un filtro, se lava, se seca a 120°C y tiene la composición



de la cual 0,6 moléculas de  $Q_2O$  no son estructurales.

Su modelo de difracción de rayos X difiere de aquel de la Tabla 1 ya que tiene dobles crestas principales, lo cual sugiere que consiste en una mezcla de material de bajo c y alto d.

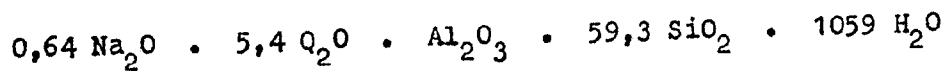
#### EJEMPLO 12

Se repite el ejemplo 11 excepto que la síntesis se efectúa en un autoclave de acero inoxidable de 1 litro, con agitación a 500 rpm. Se toman muestras a intervalos y se examinan mediante difracción de rayos X. Después de un tiempo de reacción de 17 a 89 horas, tras lo cual la síntesis se detiene voluntariamente, la fase sólida contiene zeolita nu-1 como su único constituyente cristalino. Su modelo de difracción de rayos X es prácticamente igual al del ejemplo 11, excepto que la cresta en 6,6 Å estaba dividida.

#### EJEMPLO 13

##### Mezclas de síntesis de contenido en sodio muy bajo

(a) Una mezcla de reacción de composición



se prepara utilizando como fuente de alúmina 6,2 g de pseudo-bohmita conteniendo 200 ppm de  $Na_2O$  e introduciéndola mediante disolución de la misma en una solución de TMAOH a 60°C durante

1 hora. A continuación se hace reaccionar en un autoclave de acero inoxidable de 1 litro a 180°C, durante 24 horas, con agitación. El producto después del lavado y secado a 120°C durante la noche, tiene la composición

5            0,09 Na<sub>2</sub>O . 2,9 Q<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 47,8 SiO<sub>2</sub> . 4,1 H<sub>2</sub>O  
de la cual 1,9 moléculas de Q<sub>2</sub>O no son estructurales.

10            Su modelo de difracción de rayos X es el mostrado en la Tabla 7 y en el dibujo adjunto. Los espaciados d son aproximadamente 1 % mayores que en la Tabla 1 y se presentan dos crestas en 6,5 - 6,6 Å.

(b) Se prepara una mezcla de reacción de composición

15            0,008 Na<sub>2</sub>O . 5,4 Q<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 60 SiO<sub>2</sub> . 945 H<sub>2</sub>O  
como en (a), pero utilizando los ingredientes seleccionados para introducir todavía menos sodio. Después de un tiempo de síntesis de 48 horas, pero por otra parte en las condiciones de (a), el producto tiene la composición y modelo de difracción de rayos X similares a (a).

20            De este modo, es posible producir zeolita nu-1 directamente en una forma practicamente libre de sodio, convertible a la forma hidrógeno sin intercambio iónico.

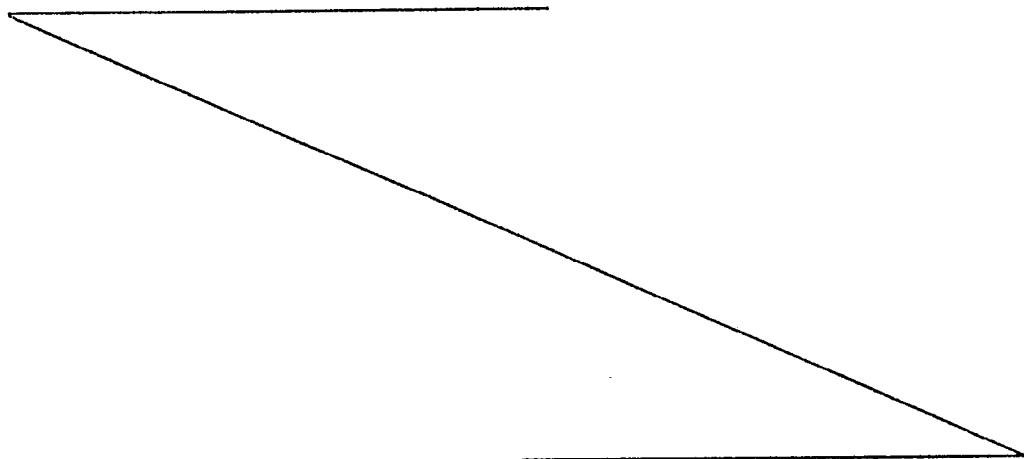


TABLA 7

d (A)	error Est.	100 I/Io	d (A)	error Est.	100 I/Io	d (A)	error Est.	100 I/Io
11,56	0,06	2	3,906	0,005	86	2,893	0,003	7
8,97	0,03	26	3,842	0,005	34 )	2,794	0,003	14
8,33	0,02	62	3,819	0,008	~9 )	2,766	0,003	17
6,60	0,02	27	3,713	0,004	21	2,710	0,003	10 )
6,54	0,02	27	3,562	0,004	43	2,693	0,003	4 )
6,26	0,02	72	3,468	0,007	~1 )	2,635	0,002	4
5,86	0,03	1	3,441	0,004	6 )	2,552	0,005	1
5,765	0,02	3	3,305	0,004	17	2,532	0,002	3
5,675	0,02	9 )	3,261	0,004	22	2,506	0,002	5
5,65	0,02	9 )	3,209	0,006	1	2,487	0,002	7
5,39	0,01	11	3,147	0,004	~5 )	2,449	0,002	5
4,642	0,007	11	3,125	0,003	21 )	2,421	0,004	~1 )
4,476	0,007	67	3,064	0,005	3	2,408	0,004	2 )
4,324	0,006	62	3,021	0,004	8 )	2,349	0,004	3 )
4,161	0,008	~6	3,007	0,004	8 )	2,339	0,004	5 )
4,101	0,006	47	2,981	0,003	10	2,321	0,002	8
4,047	0,007	100	2,949	0,003	11	2,304	0,004	1
4,010	0,005	37	2,897	0,006	~5 )	2,285	0,002	2
3,969	0,005	47	2,881	0,004	19 )	2,269	0,002	1

~ = aproximadamente

) = lineas incompletamente resueltas

EJEMPLO 14

Se hace reaccionar tranquilamente una mezcla de reacción similar a la del ejemplo 1 y que tiene la composición  $11,7 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 5,2 \text{ Q}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60,5 \text{ SiO}_2 \cdot 3,783 \text{ H}_2\text{O}$  durante 1 día a 230°C, bajo presión autógena. La fase sólida, después del lavado y secado, contiene alfa-cuarzo como impureza y un componente nu-1 que tiene, interalia, las siguientes líneas en su modelo de difracción de rayos X:

TABLA 8

<u>d A</u>	<u>100 I/Io</u>
8,98	17
8,39	55
6,60	39
6,27	57
4,48	53
4,34	48
4,13	41
4,07	100
4,01	62
3,995	
3,896	74
3,555	26
3,294	32

La comparación con los modelos de los ejemplos 1 y 8 demuestra que este es un ejemplo del tipo de elevado espaciado d de zeolita nu-1.

EJEMPLO 15

Síntesis a mayor temperatura

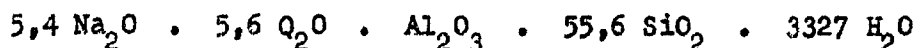
Se repite el ejemplo 7 con la excepción de que la mezcla se hace reaccionar a 250°C durante 24 horas. El pro-

ducto es nu-1 de elevado espaciado d similar al producto del ejemplo 15.

#### EJEMPLO 16

##### Síntesis con y sin gérmenes de cristalización

5 Se llevan a cabo tres experimentos de síntesis utilizando una mezcla de reacción que tiene la composición molar



10 En cada experimento, se disuelven 2,4 g de alumina-  
sódico, 3,8 g de hidróxido sódico y 54 g de una solución de  
TMAOH, en 300 g de agua, y la solución resultante se agita en  
una suspensión de sílice KS 300 (45 g) en 458 g de agua.

15 (a) A una de las mezclas se añaden 4,5 g de zeolita nu-1 del  
tipo de bajo espaciado d preparada en el ejemplo 10 anterior.  
La mezcla germinada resultante se calienta a 180°C durante 24  
horas. La fase sólida se recoge en un filtro, se lava y se seca.  
Su modelo de difracción de rayos X es prácticamente igual al del  
producto del ejemplo 14, es decir una variante de zeolita nu-1  
de cresta dividida y de elevado espaciado d.

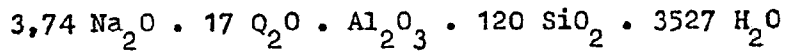
20 (b) La segunda mezcla se calienta a 180°C sin ninguna adición  
de zeolita germinante. La conversión a zeolita nu-1 necesita 72  
horas. Su modelo de difracción de rayos X es prácticamente igual  
al producto del ejemplo 14, es decir una variante de zeolita nu-1  
de cresta dividida.

25 (c) La tercera mezcla se germina con 2,5 g de zeolita nu-1  
del tipo de cresta dividida producido en el ejemplo 13. Su modelo  
de difracción de rayos X es igual al de la zeolita germinada.

#### EJEMPLO 17

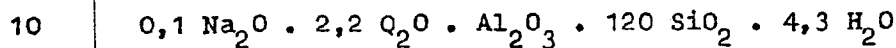
##### Zeolita nu-1 con mayor relación de sílice a alúmina

Se prepara una mezcla de síntesis de composición



disolviendo 1,8 g de aluminato sódico, 2 g de hidróxido sódico, 124 g de solución de TMAOH en 200 g de agua y agitando la solución resultante en una solución de sílice KS 300 (72 g) en

5 340 g de agua. La mezcla se hace reaccionar en un autoclave de 5 litros revestido con Pyrex (R.T.M.)-bajo una presión de nitrógeno de 20 atmósferas a 170°C, durante 3 días. La fase sólida se recoge en un filtro, se lava y se seca. Tiene la siguiente composición:



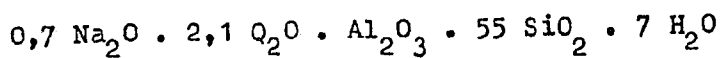
Su modelo de difracción de rayos X es prácticamente igual al del producto del ejemplo 12, es decir la variante de cresta múltiple de zeolita nu-1.

#### EJEMPLO 18

15 La mezcla de reacción es la mostrada en la Tabla 9. El hidróxido sódico se disuelve en una mezcla de solución de TMAOH y agua. La sílice y el metacaolin se dispersan en la mezcla resultante con fuerte agitación. La lechada se hace reaccionar entonces de forma tranquila durante 8 días a 180°C en un autoclave

20 revestido con "Pyrex" (R.T.M.) en presencia de nitrógeno gaseoso a una presión de 20 atmósferas, tras lo cual se libera y se enfria a casi 60°C. La fase sólida se recoge en un filtro, se lava con un litro de agua caliente, se seca durante 17 horas a

25 80°C y se examina con respecto a su composición química y difracción por rayos X. Su composición es



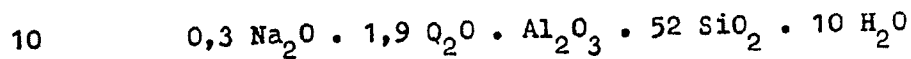
y su modelo de difracción de rayos X es prácticamente igual al de zeolita nu-1 de tipo de bajo espaciado d.

TABLA 9

Ingrediente	Contribución molar					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Q <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
Silice KS 300 18 g		0,294	0,0032		0,0064	
TMAOH 19,6 g				0,0538	0,0538	0,816
Agua 306 g						17,0
Metacaolin 1,1 g	0,005	0,01				
Hidróxido sódico 4,8g			0,06		0,12	
	0,005	0,304	0,0632	0,0583	0,1802	17,816
por Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	60,8	12,64	10,76	36,04	3563,2

EJEMPLO 19

La mezcla de reacción es la mostrada en la Tabla 10. El procedimiento es idéntico al del ejemplo 18, excepto que el tiempo de reacción es de 3 días y la reacción se efectúa en un autoclave con revestimiento de cristal. Durante la reacción, las perlas de sílice/alúmina se rompen proporcionando una fase sólida finamente dividida. La zeolita producto tiene la composición



y su modelo de difracción de rayos X es prácticamente igual al de la zeolita nu-1 de tipo de bajo espaciado d.

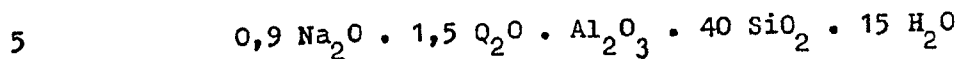
TABLA 10

Ingrediente	Contribución molar					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Q <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
Sol de sílice 459 g		2,3				17,85
Hidróxido sódico 36,7 g			0,46		0,92	
TMA 25 p/p ac. 180,6 g				0,496	0,496	7,53
Catalizador de cracking de sí- lice/alúmina (perlas de 1 mm) 32,3 g	0,046	0,46				
Agua 60,8 g						3,67
	0,046	2,76	0,46	0,496	1,416	29,05
por Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	60	10	10,8	30,78	631,5

EJEMPLO 20

La mezcla de reacción es la mostrada en la Tabla 11. El tiempo es de 2 días, se utiliza un autoclave y su revestimiento es de "Pyrex" (R.T.M.). La fase sólida resultante de esta reacción se encuentra en forma de perlas. La formación in-

completa de zeolita nu-1 tiene lugar como resultado del bajo contenido en sílice y alcalinidad de la mezcla de reacción y debido al corto tiempo de reacción por otra parte. El producto de zeolita tiene la composición química



y su modelo de difracción de rayos X es característico de la zeolita nu-1.

TABLA 11

Ingrediente	Contribución molar					
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Q}^+$	$\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$
Vidrio soluble 59,3 g		0,27	0,135		0,27	1,93
Solución de TMAOH 59 g				0,16	0,16	2,46
Catalizador de de sílice/alú- mina 37,8 g	0,054	0,54				
Agua 575 g						31,9
	0,054	0,81	0,135	0,16	0,43	36,29
por $\text{Al}_2\text{O}_3$	1,0	15	2,5	2,96	7,96	6,72

10

EJEMPLO 21

Propiedades de adsorción de colorantes

Las propiedades de adsorción de colorantes de la zeolita nu-1 en las dos formas, forma A-hidrógeno conteniendo

TMA y forma B-hidrógeno sin TMA, se comparan con las propiedades de adsorción de las zeolitas Y, ZSM y y mordenita, cada una de las cuales en forma hidrógeno, añadiendo 0,2 g de la zeolita a 5 ml de una solución acuosa saturada del colorante, sacudiendo durante 5 minutos, dejando reposar durante la noche, filtrando, lavando totalmente y observando el grado de coloración de la zeolita. La adsorción de los colorantes que contienen grupos catiónicos se muestra en la Tabla 12.

TABLA 12

Zeolita	Colorante				
	Acriflavina	Carbo- cianina	rojo metilo	Fenosafra- nina	rojo toluileno
nu-1 (TMA)	nada	muy fuerte; púrpura	muy fuerte	Na	Na
nu-1 (sin TMA)	nada	muy fuerte; púrpura/ /azul	muy fuerte	nada	nada
Y	media	nada	nada	nada	nada
ZSM 5	muy fuerte	muy fuerte; azul	muy fuerte	muy fuerte	muy fuerte
Mordenita	muy fuerte	muy fuerte; azul	nada	nada	nada

TABLA 13

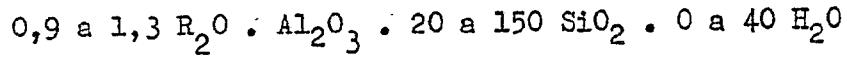
Zeolita	Colorante		
	Alizarina	Aurina	Aluminon C.I. 724
nu-1 (TMA)	débil	nada	Na
nu-1 (sin TMA)	débil	media	nada
Y	nada	nada	nada
ZSM 5	muy fuerte	muy fuerte	muy fuerte
mordenita	débil	media	muy fuerte

5

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de zeolita nu-1, que tiene una composición expresada por la fórmula:



5 en donde R es uno o más de hidrógeno, amonio, fosfonio ó 1/n de un catión que tiene una valencia n y que tiene un modelo de difracción de rayos X, cuando R es H, sustancialmente como el mestrado en la tabla I anterior; caracterizado porque comprende hacer reaccionar una mezcla acuosa que comprende al menos  
10 una fuente de sílice, al menos una fuente de alúmina y al menos un compuesto de amonio o fosfonio cuaternario metilado, teniendo la mezcla de reacción la siguiente composición molar:

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	al menos 10
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0 a 0,4
15	$(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,1 a 6
	$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O})$	5 a 500
	$\text{R}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Q}_2\text{O})$	0,05 a 1

20 en donde Q es amonio o fosfonio cuaternario metilado y  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Q}_2\text{O}$  se refieren solamente a  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Q}_2\text{O}$  libres; continuándose la reacción hasta el momento en el cual el producto de zeolita contiene al menos 50% p/p de nu-1; efectuándose la reacción a temperaturas de unos 80 a 300°C.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  es de 40 a 100.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  es de 0,05 a 0,25.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación

$H_2O/(Na_2O + Q_2O)$  es de 100 a 300.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación  $Q_2O/(Na_2O + Q_2O)$  es de 0,4 a 0,7.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación  $H_2O/Al_2O_3$  es de 1.000 a 4.000.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque Q es tetrametilamonio.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque al menos parte de la fuente de alúmina es un aluminosilicato.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura es de 150 a 250°C.

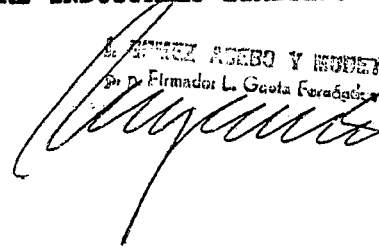
10.- Procedimiento para la producción de zeolita nu-1, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en el dibujo adjunto.

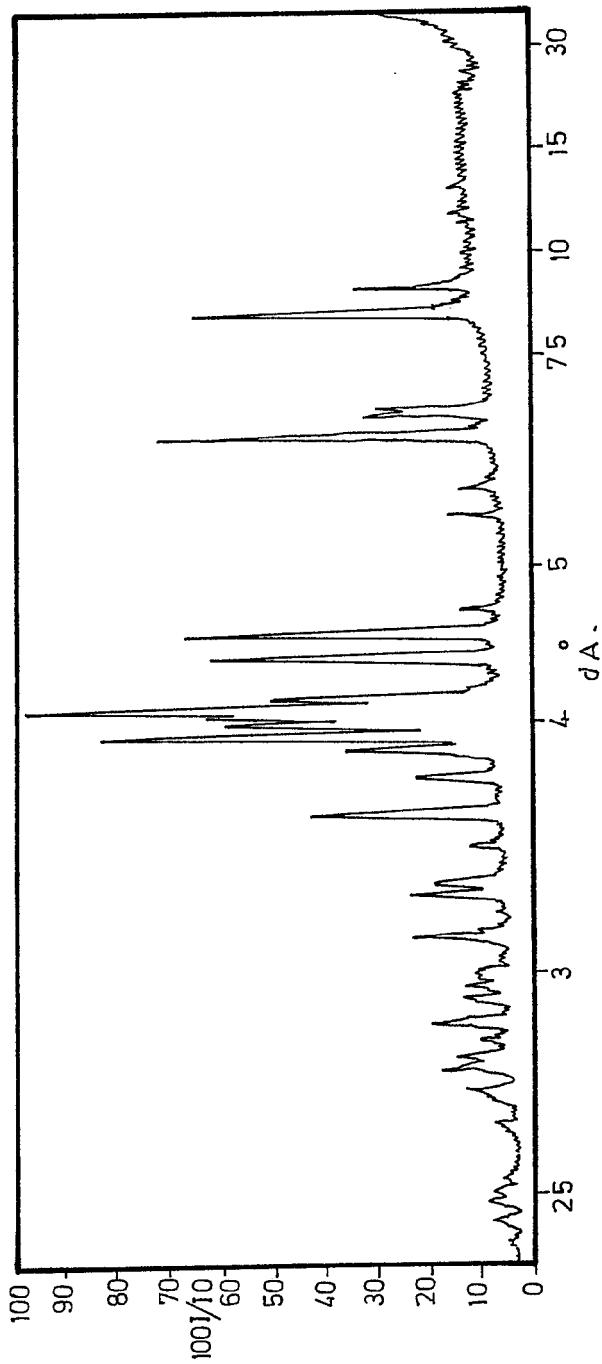
Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14. 01. 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

L. FERRAZ ACEBO Y ASOCIADOS  
S. de Ingenieros L. Goeta Ferraz

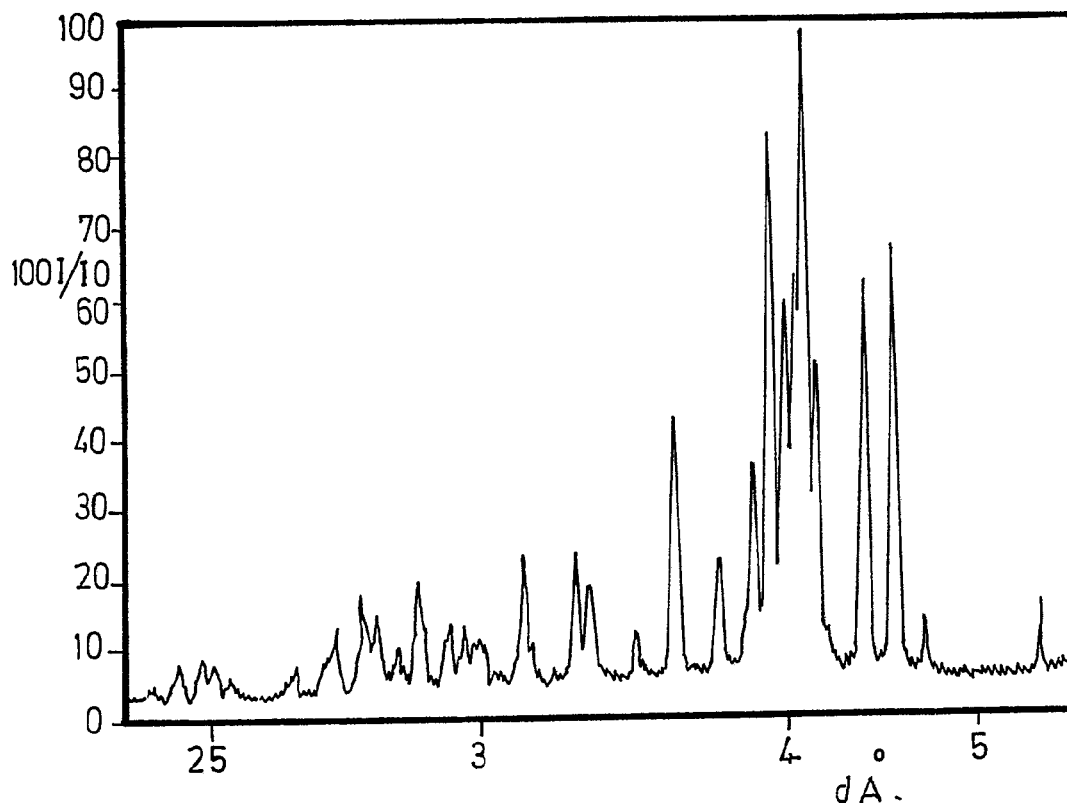




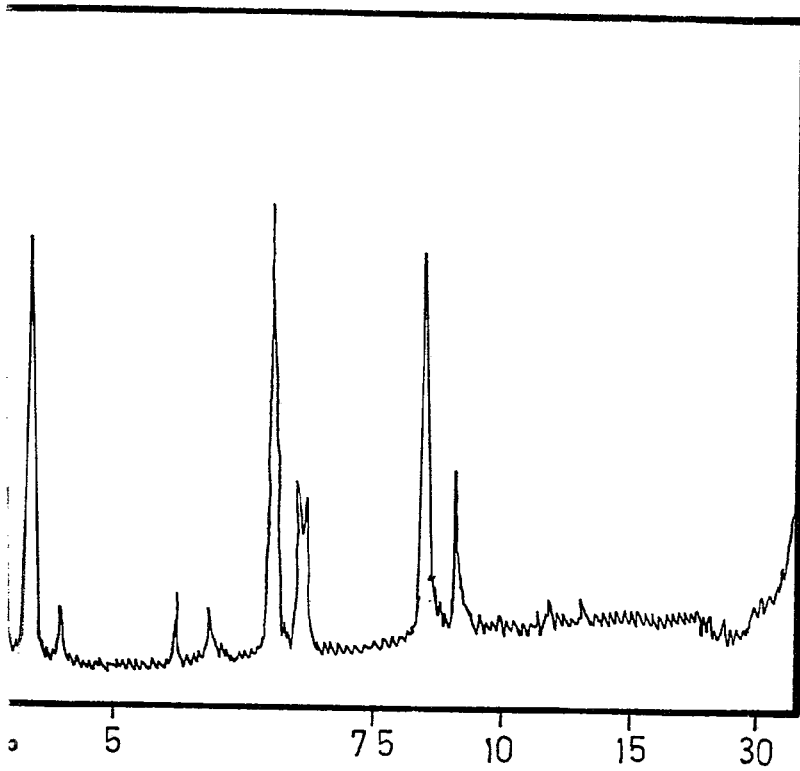
HOJA UNICA  
VARIANTE

*[Handwritten signature]*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.



HOJA UNICA.



ESCALA  
VARIABLE

~~Modelo 7-512~~

~~INSTRUMENTOS Y MATERIALES~~

~~de la Universidad de Chile~~

*M. J. J. J.*