



ESPAÑA

| | | | |
|-------|----------|-----------------------|--------|
| 19 ES | 11 21 | NUMERO | 10 A I |
| | | 457.247 | |
| 22 | | FECHA DE PRESENTACION | |
| | | 26-3-1977 | |

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.499
Case 1742

| | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------------|
| 30 PRIORIDADES: | | |
| 31 NUMERO | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 671.895 | 29-3-76 | E.U.A. |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | B01J | |
| 64 TITULO DE LA INVENCION | | |
| "UN METODO DE FABRICAR UNA COMPOSICION CATALITICA DE ACTIVIDAD MEJORADA" | | |
| 71 SOLICITANTE (S) | | |
| UCP INC. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| Ten UCP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | |
| Edward Michalko | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| | | |
| 74 REPRESENTANTE | | |
| DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ | | |

1 Los aluminosilicatos cristalinos, o zeolitas,
de los que la mordenita es un ejemplo, son bien conoci-
dos en la técnica y han hallado extensa aplicación como
5 catalizadores para conversión de hidrocarburos, o como
componente de ellos. Tales materiales tienen una estruc-
tura cristalina ordenada, a menudo representada como --
una redícula tridimensional de unidades estructurales --
fundamentales consistentes en tetraedros de SiO_4 centra-
dos en el silicio, y de AlO_4 centrados en el aluminio,
10 estando interconectados los tetraedros por compartir mu-
tuamente átomos de oxígeno de los ápices, y estando dis-
puestos para formar jaulas o cavidades, en comunicación
abierta a través de canales intracristalinos menores, o
aberturas de poro, cuya sección recta más estrecha tie-
15 ne esencialmente un diámetro uniforme, característico --
de cada variedad de aluminosilicato cristalino. Para --
conseguir el equilibrio químico, cada tetraedro de AlO_4
tiene un catión asociado con él, usualmente un catión --
sodio, u otro susceptible de intercambio. Las jaulas o
20 cavidades antes mencionadas están ocupadas por molécu--
las de agua y por los cationes mencionados en último lu-
gar, presentando ambos una libertad considerable de mo-
vimiento, que permite el intercambio de iones y la des-
hidratación reversible.

25 Los aluminosilicatos cristalinos, o zeolitas,
empleados en la manufactura del cuerpo compuesto catalí-
tico o composición catalítica de la presente invención
tienen la estructura cristalina de la mordenita, una na-
turaleza muy silíceas, y se caracterizan en general por
30 una proporción molar sílice-alúmina de aproximadamente

1 6 a aproximadamente 12, según se halla en la naturale-
za. La estructura cristalina de la mordenita comprende
anillos de cuatro y cinco miembros, de los tetraedros
de SiO_4 y AlO_4 , dispuestos de manera que la retícula -
5 cristalina comprende poros y canales que corren parale-
los a lo largo del eje del cristal, dando una configu-
ración tubular. Esta estructura no tiene igual entre -
los aluminosilicatos cristalinos, ya que los canales o
tubos no se interseccionan, y el acceso a las jaulas o
10 cavidades sólo se realiza en una dirección. Por esta -
razón, la estructura de la mordenita se denomina fre-
cuentemente bidimensional. Esto contrasta con otros --
aluminosilicatos cristalinos bien conocidos, por ejem-
plo la faujasita, en los que se puede entrar en las ca-
15 vidades desde tres direcciones. La mordenita, clinoptilo-
lita, o mordenita que ha sido sintetizada, sometida a
extracción cáustica, o tratada de otra forma para aumen-
tar la proporción molar sílice-alúmina a aproximadamen-
te 20:1 o más, al tiempo que se mantiene la estructura
20 cristalina de la mordenita, se pueden usar en la manu-
factura del cuerpo compuesto catalítico de la presente
invención.

Los aluminosilicatos cristalinos que tienen
la estructura cristalina de la mordenita se han utili-
25 zado antes de ahora, formando cuerpos compuestos con -
un óxido inorgánico refractario, típicamente alúmina, -
como catalizador para conversión de hidrocarburos, y -
son particularmente útiles respecto a la transalcohila-
ción de hidrocarburos alcohilaromáticos. Un objeto de
30 la presente invención es presentar un método de manu--

1 factura nuevo y útil, que proporciona un cuerpo compues
to catalítico de actividad mejorada.

5 En uno de sus amplios aspectos, la presente -
invención comprende un método de manufactura que com- -
prende someter una zeolita de la estructura cristalina
de la mordenita, y que contiene menos de aproximadamen-
te 5% en peso de sodio como Na_2O , a un tratamiento amoniacal acuoso a un pH de al menos aproximadamente 9,5,
y calcinar la zeolita así tratada, en mezcla íntima con
10 un óxido inorgánico refractario, para formar con él un
cuerpo compuesto catalítico.

15 Una de las realizaciones más específicas se -
refiere a un método de manufactura que proporciona un -
cuerpo compuesto catalítico de actividad mejorada, que
comprende someter una zeolita de la estructura cristali
na de la mordenita, que contiene menos de aproximadamen
te 5% en peso de sodio como Na_2O , a un tratamiento amoniacal acuoso a un pH de aproximadamente 10 a aproxima
damente 12, y calcinar la zeolita así tratada, en mez--
20 cla íntima con alúmina, para formar con ella un cuerpo
compuesto catalítico.

25 Una realización aún más específica consiste -
en un método de manufactura que comprende someter morde
nita, que contiene menos de aproximadamente 5% en peso
de sodio como Na_2O , a un tratamiento amoniacal acuoso -
con un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 12, y
a una temperatura de aproximadamente 75 a aproximadamen
te 200°C, en mezcla íntima con alfa-alúmina monohidrata
da, y calcinar dicha zeolita en mezcla íntima con dicha
30 alúmina, para formar con ella un cuerpo compuesto cata-

1 lítico.

Otros objetos y realizaciones de la presente invención se harán evidentes en la siguiente memoria - descriptiva detallada.

5 Según la presente invención, la zeolita se -
somete a un tratamiento amoniacal acuoso a un pH de al
menos aproximadamente 9,5, y dicho tratamiento puede -
ser anterior a la mezcla con el óxido inorgánico re- -
fractario o tras la mezcla con él, prefiriéndose esto
10 último. El tratamiento amoniacal acuoso se puede efec-
tuar a una temperatura de aproximadamente 75 a aproxi-
madamente 200°C, durante un período de aproximadamente
1 a aproximadamente 24 horas. El tratamiento se puede
efectuar a presión sustancialmente atmosférica, en un
15 recipiente abierto, a aproximadamente la temperatura -
de reflujo de la solución amoniacal acuosa, aunque du-
rante un período más extenso, de hasta aproximadamente
24 horas. El tratamiento es eficaz durante un período
sustancialmente más corto, por ejemplo de aproximada-
20 mente 1 a aproximadamente 10 horas, a presiones autóge-
nas, utilizando un recipiente cerrado. Soluciones amo-
niacales adecuadas incluyen soluciones de bases tales
como hidróxido amónico, hidroxilamina, hidrazina, hi-
dróxido de tetrametilamonio, etc., o aminas orgánicas
25 fuertes tales como metilamina, dimetilamina, etilami-
na, dietilamina, propilamina, diisopropilamina, n-bu-
tilamina, t-butilamina, diisobutilamina, n-amilamina,
n-hexilamina, etilendiamina, hexametilendiamina, ben-
cilamina, anilina, piperazina, piperidina, etc., em- -
30 pleándose la base elegida en concentración suficiente

1 para proporcionar un pH de al menos aproximadamente --
9,5, y de preferencia de aproximadamente 10 a aproxima
damente 12.

5 El aluminosilicato cristalino, o zeolita, --
aquí empleado como material de partida debe contener,
o se debe tratar para que contengan, menos de aproxima
damente 5% en peso de sodio como Na_2O . El sodio se pue
de reducir hasta un nivel aceptable por técnicas de in
tercambio de iones, usuales y muy utilizadas. Típica--
10 mente, se reemplazan por cationes amonios los cationes
sodio, por tratamiento de la zeolita en contacto con --
una solución acuosa de sal amónica, por ejemplo una so
lución acuosa de cloruro amónico. La zeolita resultan
te, sometida a intercambio con amonio, se trata luego
15 térmicamente para efectuar la descomposición térmica --
de los cationes amonio, y la formación de la forma de
hidrógeno de la zeolita. En cualquier caso, el trata--
miento se puede efectuar una o más veces, para reducir
el contenido de sodio hasta menos de aproximadamente --
20 5% en peso como Na_2O .

Entre los óxidos inorgánicos refractarios pa
ra uso según el método de la presente invención se in
cluyen los óxidos inorgánicos refractarios presentes --
en la naturaleza, así como los preparados sintéticamen
te. Son adecuados los óxidos inorgánicos refractarios
25 tales como alúmina, sílice, óxido de zirconio, óxido --
de titanio, óxido de torio, óxido de boro, óxido de --
magnesio, óxido de cromo, óxido estánnico, y similares,
así como combinaciones y cuerpos compuestos de ellos,
30 por ejemplo alúmina-sílice, alúmina-óxido de zirconio,

1 alúmina-óxido de titanio, etc. La alúmina es un óxido
inorgánico refractario preferido para uso en la presen-
te invención, particularmente respecto a la manufactu-
5 ra de un cuerpo compuesto catalítico para uso en la --
transalcoholación de hidrocarburos alcoholaromáticos.
La alúmina puede ser cualquiera de los diversos óxidos
de aluminio hidratados o geles de aluminio, tal como --
alfa-alúmina monohidratada de la estructura de la --
boehmita, alfa-alúmina trihidratada de la estructura --
10 de la gibbsita, beta-alúmina trihidratada de la estruc-
tura de la bayerita, y similares, prefiriéndose la al-
fa-alúmina monohidratada mencionada en primer lugar.

La zeolita se puede combinar en mezcla ínti-
ma con el óxido inorgánico refractario de cualquier ma-
15 nera usual o conveniente por otra razón. Por ejemplo,
la zeolita se puede mezclar con un precursor de alúmi-
na subsiguientemente convertido en alúmina, proporcio-
nando la zeolita en mezcla íntima con la alúmina. Un --
precursor de alúmina preferido para uso de esta manera
20 es un sulfato básico de aluminio, tal como el que pre-
cipita de una solución acuosa de sulfato de aluminio e
hidróxido amónico a un pH de aproximadamente 6.

La zeolita se puede combinar en mezcla ínti-
ma con óxido inorgánico refractario de cualquier mane-
25 ra usual o conveniente por otra razón, para formar es-
feras, píldoras, nóulos, gránulos, extruidos u otra --
forma de partícula adecuada. Por ejemplo, la zeolita --
se puede mezclar con un sol de alúmina, tal como el re-
saltante de digerir aluminio en ácido clorhídrico bajo
30 condiciones controladas, y dispersar la mezcla como --

1 gotitas en un baño de aceite caliente, con lo que tiene
lugar una gelificación con formación de partículas de -
gel esferoidales. En este tipo de operación, la alúmina
se fija químicamente, utilizando amoniaco como agente --
5 de neutralización o fijación, típicamente a un pH com--
prendido entre 4,5-5,5, estando suministrado el amonia-
co por un precursor de amoniaco tal como hexametilente-
tramina, incluido en el sol de alúmina. El método está
descrito en más detalle en la patente de los EE.UU. nº
10 2.620.314. Un método más preferido comprende entremez--
clar la zeolita con un óxido inorgánico refractario en
polvo, añadir un adhesivo y/o lubricante a la mezcla, y
comprimir la mezcla en píldoras o nódulos de tamaño y -
forma uniformes. Alternativamente, y aún más preferible
15 mente, la zeolita se amasa con una forma pulverulenta -
del óxido inorgánico refractario, y con un agente de --
peptización tal como ácido nítrico, para formar una pas-
ta susceptible de extrusión. La pasta se puede compri--
mir a través de una boquilla de tamaño predeterminado,
20 para formar partículas de extruido utilizadas como ta--
les, o rodadas a esferas en un tambor de rotación, an--
tes de la calcinación. En cualquier caso, la zeolita se
puede someter al tratamiento amoniaco acuoso aquí con-
siderado ya sea antes de mezclar con el óxido inorgáni-
co refractario o después de mezclar con él, prefiriéndo
25 se esto último. La zeolita se calcina preferiblemente -
en mezcla íntima con el óxido inorgánico refractario --
elegido, en proporción en peso de aproximadamente 1:3 a
aproximadamente 3:1.

30

Independientemente de que la zeolita se some-

1 ta al tratamiento amoniacal acuoso antes o después de
mezclar con el óxido inorgánico refractario, la zeolita
tratada se calcina en mezcla íntima con él, para --
5 formar un cuerpo compuesto catalítico. La calcinación
se realiza adecuadamente en atmósfera de aire, a tempe-
ratura de aproximadamente 425 a aproximadamente 750°C,
de preferencia a una temperatura de aproximadamente --
475 a aproximadamente 550°C, durante un período de - -
aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas.

10 El cuerpo compuesto catalítico de la presen-
te invención es particularmente útil para la transalco-
hilación de hidrocarburos alcohilaromáticos. Así, un -
hidrocarburo alcohilaromático que tenga de aproximada-
mente 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono por mo-
15 lécula se trata bajo condiciones de transalcoholación,
entre las que se incluyen una temperatura de aproxima-
damente 200 a aproximadamente 450°C y una presión de -
aproximadamente la atmosférica a aproximadamente 106 -
kg/cm² manom, en contacto con un catalizador que com-
20 prende esencialmente el cuerpo compuesto catalítico de
la presente invención, para formar productos con un nú-
mero de átomos de carbono mayor y menor que dicho hi-
drocarburo alcohilaromático. La composición preferida
empleada como cuerpo compuesto catalítico comprende --
25 mordenita en mezcla con alúmina, comprendiendo dicha -
mordenita de aproximadamente 25 a aproximadamente 75%
en peso de dicho cuerpo compuesto.

30 El material de alimentación de hidrocarburo
alcohilaromático puede ser un hidrocarburo alcohilaro-
mático sustancialmente puro, de aproximadamente 7 a --

1 aproximadamente 15 átomos de carbono, una mezcla de ta
les hidrocarburos alcohilaromáticos, o una fracción de
hidrocarburos rica en dichos alcohilaromáticos. Hidro-
carburos alcohilaromáticos adecuados incluyen los alco
5 himbencenos y alcoholnaftalenos, preferiblemente con -
un grupo alcoholilo de menos que aproximadamente 4 áto--
mos de carbono. El cuerpo compuesto catalítico es par-
ticularmente eficaz en el tratamiento de tolueno, más
difícilmente susceptible de transalcoholación, para --
10 formar benceno, xilenos u otros polimetilbencenos.

La reacción de transalcoholación, o despro--
porcionamiento, se puede efectuar en contacto con el -
cuerpo compuesto catalítico de la presente invención -
de cualquier manera usual o conveniente por otra ra--
15 zón, y puede comprender un tipo de funcionamiento dis-
continuo o continuo. Un tipo preferido de funcionamien-
to es el tipo continuo. Por ejemplo, el catalizador an-
tes descrito se dispone en un lecho fijo, en una zona
de reacción de un reactor tubular, y el material de --
20 alimentación alcohilaromático se carga en manera de --
flujo ascendente o flujo descendente, manteniendo la -
zona de reacción a una temperatura de aproximadamente
200 a aproximadamente 480°C, preferiblemente a una tem-
peratura de aproximadamente 220 a aproximadamente - -
25 460°C. Aunque la presión no parece ser variable impor-
tante respecto a la reacción de transalcoholación de -
la presente invención, el procedimiento se efectúa ge-
neralmente en presencia de una presión de hidrógeno im-
puesta, para proporcionar de aproximadamente 1 a apro-
30 ximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de hidrocar-

1 buro. Sin embargo, no hay consumo neto de hidrógeno en
el procedimiento, y la carga de hidrógeno se recupera
del efluente del reactor y se recircula.

5 La reacción de transalcoholación se puede --
efectuar en amplia gama de velocidades espaciales. En
general, el procedimiento se efectúa a una velocidad --
espacial de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10.
Las velocidades espaciales aquí mencionadas son veloci-
dades espaciales horarias de líquido (VEHL), es decir,
10 volúmenes de carga por volumen de catalizador por ho--
ra. Aunque el cuerpo compuesto catalítico preparado --
por el presente método permite unas velocidades espa--
ciales desusadamente grandes, lo que indica una gran --
actividad, la composición catalítica es particularmen-
te notable por su estabilidad relativamente grande a --
15 alto nivel de actividad.

El cuerpo compuesto preparado según el méto-
do de la presente invención se puede emplear como com-
ponente de un catalizador que comprenda cualquiera de
20 los varios materiales metálicos catalíticamente acti--
vos, en estado oxidado o reducido. Son de particular --
interés aquellos cuerpos compuestos catalíticos que --
comprende uno o más metales del grupo VIB y VIII, in--
cluyendo molibdeno, wolframio, cromo, hierro, níquel,
25 cobalto, platino, paladio, rutenio, rodio, osmio e iri-
dio. Así, el cuerpo compuesto de la presente invención
se puede utilizar ventajosamente como catalizador, o --
componente del mismo, para efectuar una variedad de --
reacciones de conversión de hidrocarburo que implican
30 condiciones de reacción que comprenden una temperatura

1 comprendida entre 25-760°C. Los catalizadores son particularmente útiles para efectuar el hidrocraqueo de aceites pesados, incluyendo residuos de vacío, para formar productos de petróleo en el intervalo de destilados medios, utilizando una temperatura de aproximadamente 260 a aproximadamente 1.560°C, y presiones de aproximadamente 35 a aproximadamente 70 kg/cm² manom. Dichas reacciones de conversión de hidrocarburo incluyen además la polimerización de olefinas, particularmente etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno, y también olefinas que hierven más alto, bajo condiciones de reacción de polimerización. El cuerpo compuesto de la presente invención también es útil como catalizador, o componente del mismo, para efectuar la alcoholación de isoparafinas con olefinas u otros agentes de alcoholación, incluyendo, por ejemplo, haluros de alcoholo y similares; y también la alcoholación de isobutano, isopentano y/o isohexano con etileno, propileno, 1-buteno, etc., o mezclas de ellos; y también la alcoholación de aromáticos con olefinas u otros agentes de alcoholación, particularmente la alcoholación de benceno, tolueno, etc., con propileno, butileno y olefinas que hierven más alto, incluyendo nonenos, decenos, undecenos, etc., efectuándose las anteriores reacciones de alcoholación bajo condiciones de alcoholación expuestas en la técnica. El cuerpo compuesto de la invención es útil, además, en la isomerización de parafinas, particularmente n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, etc., o mezclas de ellas, incluyendo la isomerización de hidro-

1 carburos saturados de cadena menos ramificada a hidro-
carburos saturados de cadena más ramificada, tal como
la isomerización de 2- o 3-metil pentano a 2,2- y ---
2,3-dimetilbutano, isomerización de naftenos, por ejem-
5 plo la isomerización de dimetilciclopentano a metilci-
clohexano, isomerización de metilciclopentano a ciclo-
hexano, etc., bajo condiciones de reacción de isomeri-
zación. Otras reacciones de conversión de hidrocarbu-
ro, incluyendo la reformación de nafta a gasolina, des
10 hidrogenación de etilbenceno a estireno, e hidrogena-
ción de benceno a ciclohexano, son catalizadas eficaz-
mente utilizando el cuerpo compuesto de la presente in-
vención como catalizador o como componente del mismo.

15 Los ejemplos siguientes se presentan como --
ilustración del método de la presente invención, y no
están destinados a constituir una limitación indebida
del ámbito de la invención, en general amplio, según --
se expone en las reivindicaciones adjuntas.

20 EJEMPLO I

En este ejemplo se preparó un cuerpo compues-
to catalítico de mordenita y alúmina sin el beneficio
del tratamiento amoniacal acuoso aquí descrito. Así, --
595 gramos de una mordenita comercial (Zeolon H) que -
25 contenía aproximadamente 0,16% en peso de sodio como -
 Na_2O y 16% en peso de materia volátil, como se pone en
evidencia por una pérdida de peso por ignición a 900°C,
se mezcló concienzudamente en seco con 694 gramos de -
una alfa-alúmina monohidratada comercial (Kaiser me- -
30 dia) que contenía aproximadamente 28% de materia volá

1 til. Se mezclaron con ella aproximadamente 20 milili-
tros de ácido nítrico concentrado y 420 mililitros de
agua, y se amasó la mezcla para formar una pasta sus-
ceptible de extrusión. La pasta resultante se extruyó
5 a través de una boquilla de 1,6 mm, y se segmentó el -
extruido y se le dio forma de bolas en un tambor rota-
torio, con formación de partículas esferoidales de - -
1,6-3,2 mm. El producto esferoidal se calcinó subsi- -
guientemente en aire a 500°C, durante 1 hora.

10

EJEMPLO II

Se repitió la preparación según el método --
del ejemplo I, excepto en que la mordenita se sometió
a un tratamiento amoniacal acuoso y se calcinó en mez-
cla íntima con la alúmina, realizándose en este caso -
15 el tratamiento amoniacal acuoso después de la mezcla -
con la alúmina, según una realización preferida de la
presente invención. En este caso, el producto esferoi-
dal del ejemplo I se sumergió en una solución acuosa -
20 de hidróxido amónico que contenía 5% en peso de NH_3 y
que tenía un pH de aproximadamente 11,6. Se emplearon
cinco volúmenes de la solución amoniacal acuosa por vo-
lumen de producto esferoidal tratado. El tratamiento -
fue bajo condiciones de presión atmosférica, utilizan-
25 do un matraz de vidrio con condensador de cabeza. El -
tratamiento se efectuó a la temperatura de reflujo, --
aproximadamente 90°C, durante un período de 16 horas.
El material así tratado se lavó subsiguientemente con
agua, se secó, y se calcinó durante 1 hora a 500°C.

30

EJEMPLO III

1 Se volvió a repetir la preparación del ejem-
plo I, excepto en que la mordenita se sometió a un tra-
tamiento amoniacal acuoso y se calcinó en mezcla ínti-
ma con la alúmina, realizándose en este caso el trata-
5 miento amoniacal acuoso después de la mezcla con la --
alúmina, y a una presión elevada, según una realiza- -
ción preferida de la presente invención. En este caso,
el producto esferoidal del ejemplo I se encerró hermé-
10 ticamente en un autoclave rotativo revestido interior-
mente de vidrio, junto con una solución amoniacal acuo-
sa sustancialmente según se ha descrito en el ejemplo
II. La solución amoniacal acuosa se empleó en cantidad
equivalente a 2 volúmenes por volumen de dicho produc-
15 to esferoidal. El autoclave se calentó hasta 110°C, y
el producto esferoidal se trató a esta temperatura ba-
jo condiciones de presión autógena durante 2 horas. El
producto así tratado se recuperó, se lavó con agua, se
secó y se calcinó a 500°C durante 1 hora.

20 Las preparaciones antes descritas se evalua-
ron respecto a la transalcoholación de tolueno. En ca-
da caso se cargó tolueno en sentido descendente, en --
mezcla con hidrógeno para proporcionar una proporción
molar hidrógeno/hidrocarburo de aproximadamente 10, a
25 través de un lecho de 50 centímetros cúbicos de partí-
culas de catalizador esferoidales de aproximadamente -
3,2 mm, a una velocidad espacial horaria de líquido de
2,0, y bajo condiciones de transalcoholación entre las
que se incluye una presión de 35 kg/cm² manom. La tem-
30 peratura del lecho de catalizador se ajustó para efec-

1 tuar una conversión del 40% de un material de alimenta-
ción de tolueno, tomándose en cada caso la temperatura
como medida de la actividad del catalizador.

5 Los cuerpos compuestos catalíticos de los --
ejemplos I, II y III requirieron temperaturas de 475,
381 y 368°C respectivamente, habiendo sido preparadas
las dos últimas según el método de la presente inven-
ción.

10 EJEMPLO IV

 Se volvió a repetir la preparación del ejem-
plo I, excepto en que la mordenita allí descrita se so-
metió a un tratamiento amoniacal acuoso antes de la --
mezcla con la alúmina, siendo calcinada subsiguiente--
15 mente la mordenita en mezcla íntima con la alúmina. En
este ejemplo se sumergió primero la mordenita en la so-
lución amoniacal acuosa del ejemplo II. Se emplearon --
cinco volúmenes de solución por volumen de mordenita.
El tratamiento amoniacal acuoso se efectuó bajo condi-
20 ciones de reflujo, utilizando un matraz de vidrio pro-
visto de un condensador de cabeza. El tratamiento se --
efectuó durante un período de 16 horas, bajo condicio-
nes de presión sustancialmente atmosférica, tras lo --
cual la mordenita se recuperó y secó. Luego se mezcló
25 a fondo la mordenita, en seco, con la alfa-alúmina mo-
nohidratada, para proporcionar una mezcla 50-50 en pe-
so, añadiendo subsiguientemente 20 mililitros de ácido
nitríco concentrado en 420 mililitros de agua. Tras --
amasado a fondo para proporcionar una pasta suscepti-
30 ble de extrusión, la pasta se extruyó, se segmentó, y

1 se le dio forma de esferas como se ha descrito antes.
El producto esferoidal se calcinó al aire durante 1 ho
ra a 500°C, y luego se evaluó respecto a la transalco-
hilación de tolueno, de la manera descrita. Se consi-
5 guió una conversión del 40% a 380°C.

EJEMPLO V

En este ejemplo, la mordenita empleada era -
una mordenita sometida a intercambio con ion amonio, a
10 diferencia de la mordenita tratada con solución amonia
cal acuosa de la presente invención. Así, se usó una -
solución de 260 gramos de nitrato amónico en 2.340 cen
tímetros cúbicos de agua para someter a intercambio --
con iones amonio 600 gramos de la mordenita. La morde-
15 nita se suspendió en porciones de 600 cc de la solución
a aproximadamente 55°C durante aproximadamente 1/2 ho-
ra, recuperándose la mordenita por filtración después
de cada uno de tres de tales tratamientos de intercam-
bio con ion amonio. Después del tratamiento final, la
20 mordenita se secó a aproximadamente 95°C. Luego se mez
cló a fondo la mordenita, en seco, con la alfa-alúmina
monohidratada, para proporcionar una mezcla 50-50 en -
peso, añadiéndose subsiguientemente 20 mililitros de -
ácido nítrico concentrado en 420 mililitros de agua. -
25 Tras amasado concienzudo para proporcionar una pasta -
susceptible de extrusión, la pasta se extruyó, se seg-
mentó, y se le dio forma de esferas, como se ha descri-
to antes. El producto esferoidal se calcinó al aire du-
rante 1 hora a 500°C, y luego se evaluó respecto a la
30 transalcoholación de tolueno, de la manera descrita. -

1 Se consiguió una conversión del 40% a 463°C.

EJEMPLO VI

5 Una mordenita sustancialmente pura (Zeolon H), en forma de partículas extruídas, se calcinó al -
aire durante 1 hora a 500°C, y luego se evaluó respec-
to a la transalcoholilación de tolueno, de la manera --
descrita. En este caso se requirió una temperatura de
10 508°C para conseguir una conversión del 40%. En un ex-
perimento separado se siguió tratando el extruído cal-
cinado con una solución amoniacaal acuosa, sustancial-
mente según el método del ejemplo III, y luego se si-
guió calcinando al aire a 500°C durante 1 hora. Aun--
que la temperatura requerida para efectuar una conver-
15 sión del 40% de tolueno se redujo a 473°C, la tempera-
tura es sustancialmente mayor que la requerida cuando
la mordenita tratada se calcina en mezcla íntima con
alúmina.

20

REIVINDICACIONES

25

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 si- -
guientes:

30

1ª.- Un método de fabricar una composición catalítica de actividad mejorada, que comprende some-
ter una zeolita de la estructura cristalina de la mor-
denita, y que contiene menos de aproximadamente 5% en

1 peso de sodio como Na_2O , a un tratamiento amoniacal -
acuoso a un pH de al menos aproximadamente 9,5, y cal-
5 cinar la zeolita así tratada, en mezcla íntima con un
óxido inorgánico refractario, para formar con él una -
composición catalítica.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, ca--
racterizado además porque dicha zeolita es mordenita.

3ª.- Método según la reivindicación 1ª, ca--
10 racterizado además porque dicha zeolita es clinoptilo-
lita.

4ª.- Método según la reivindicación 1ª, ca--
racterizado además porque dicho óxido inorgánico re- -
fractario es alúmina.

5ª.- Método según la reivindicación 1ª, ca--
15 racterizado además porque dicho óxido inorgánico re- -
fractario es una alfa-alúmina monohidratada.

6ª.- Método según la reivindicación 1ª, ca--
racterizado además porque dicha zeolita se calcina en
mezcla íntima con dicho óxido inorgánico refractario -
20 en proporción en peso de aproximadamente 1:3 a aproxi-
madamente 3:1.

7ª.- Método según la reivindicación 1ª, ca--
racterizado además porque dicha zeolita se calcina en
mezcla íntima con dicho óxido inorgánico refractario,
25 a una temperatura de aproximadamente 425 a aproximada-
mente 750°C.

8ª.- Método según la reivindicación 1ª, ca--
racterizado además porque dicha zeolita se calcina en
mezcla íntima con dicho óxido inorgánico refractario,
30 a una temperatura de aproximadamente 475 a aproximada-

1 mente 550°C.

5 9a.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho tratamiento con amoniaco acuoso se efectúa a un pH de aproximadamente 10 a aproximadamente 12.

10 10a.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho tratamiento amoniacal acuoso se efectúa a una temperatura de aproximadamente 75 a aproximadamente 200°C.

15 11a.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicha zeolita se somete a dicho tratamiento amoniacal acuoso en mezcla íntima con dicho óxido inorgánico refractario.

20 12a.- Un método de fabricar una composición catalítica de actividad mejorada.

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

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

Madrid, 4. MAY 1977

P. A. Fernando de Lizaburu
Por Poder

20

25