



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01306

(22) Data de depozit: 05.12.2011

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

(71) Solicitant:
• BIOSINT EB SRL,
STR. CALEA VICTORIEI NR. 149,
CAM. V220, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(72) Inventatori:
• CINCU CORNELIU, DRUMUL TABEREI
53, BL. R6, AP. 58, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• HUBCA GHEORGHE, BD. IULIU MANIU
NR. 51, BL. 22B, SC. B, ET. 6, AP. 69,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• IVĂNUȘ GHEORGHE, STR. BUESTRULUI
NR. 20, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• NATHANZOHN STRULICH, STR. AMIKAM
4, HAIFA, IL

(54) CATALIZATOR ZEOLITIC MODIFICAT, PROCEDEU DE
OBȚINERE ȘI UTILIZAREA ACESTUIA LA ALCHILAREA
HIDROCARBURILOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator zeolitic și la un procedeu de obținere a acestuia, utilizat la alchilarea hidrocarburilor. Catalizatorul conform invenției este constituit dintr-o structură zeolitică de amoniu de tip H-ZSM-5 și oxid de aluminiu, modificat cu 0,1...2% ioni de săruri metalice sau asocieri ionice, în raport în greutate de 1:1 față de structura zeolitică. Procedeu conform invenției constă în sinteza hidrotermică, în prezență de hexametilendiamină, ca agent de

direcționare structurală, transformarea acesteia în formă amoniu și apoi în formă acidă, după care produsul obținut, amestecat cu alumină, se extrudează, se calcinează, se tratează cu o soluție 1% de săruri de metale de tip zinc, cesiu și lantanide, și se usucă, rezultând un catalizator zeolitic modificat cu ioni de metal.

Revendicări: 4



CATALIZATOR ZEOLITIC MODIFICAT, PROCEDEU DE OBȚINERE ȘI UTILIZAREA ACESTUIA LA ALCHILAREA HIDROCARBURILOR

**Autori: Corneliu Cincu, Gheorghe Hubca, Gheorghe Ivănuș, Strulich
Nathanzohn**

Invenția se referă la un catalizator zeolitic modificat, la un procedeu de obținere și la utilizarea acestuia în procedeele de alchilare a hidrocarburilor, de preferință în alchilarea benzenului.

Sinteza generală a unui zeolit a fost raportată în literatura de specialitate de Aragauer și Sandatt, în brevetul US 3702886, 1972, când au fost folosite amestecuri de reactanți precum: cationi alcalini de Na^+ , cationi tetraalchilamoniu, aluminat de Na, silicat de Na și apă, la pH 7...13, și temperaturi de 120...200°C.

Se mai cunoaște în același domeniu, din literatura de specialitate, din cererea de brevet CN 101987298A, un catalizator zeolitic eutectic modificat cu oxid de europiu, procedeul său de preparare și utilizarea sa în reacții de izomerizare a hidrocarburilor aromatice C8, la prelucrarea etilbenzenului.

Catalizatorul zeolitic din cererea de brevet menționată anterior este constituit din 1...90% zeolit în forma H cu structură modificată cu oxid de europiu, 0,01...2% Pt și/sau Pd, 0,01...4% Ce și/sau La și un element de legare, în care zeolitul cuprinde un element T care conține siliciu, aluminiu și/sau magneziu, cu raport atomic Si/element T de 8...100.

Procedeul de preparare a acestui catalizator constă din măcinarea zeolitului împreună cu oxidul de europiu în atmosferă cu concentrație scăzută de oxigen, amestecare cu agentul de legare, formare, efectuarea schimbului ionic cu NH_4Cl în soluție apoasă și impregnare cu soluție de clorură de platină sau complex ionic platină-amoniu și/sau paladiu; se adaugă apoi soluție de nitrat de ceriu și/sau soluție de nitrat de lantan, urmată de filtrare, uscare și activare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția de față constă în realizarea unui material cristalin microporos pe bază de zeolit modificat care să întrunească toate calitățile necesare utilizării în procedeele de alchilare a hidrocarburilor, de preferință în procedeele de alchilare a etilbenzenului.

Catalizatorul zeolitic cu formula $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ în care $n=1\dots 27$, modificat cu ioni metalici, conform invenției, constă din aceea că este constituit dintr-o structură zeolitică în forma amoniu de tip H-ZSM-5 și oxid de aluminiu de tip $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ într-un raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50...100, modificat cu 0,1...2% ioni ai sărurilor metalice sau asocieri ionice considerate în raport în greutate față de structura cristalină zeolitică de 1 : 1, și prezintă proprietăți texturale evidențiate prin suprafața specifică BET de 320 m²/g, volum de pori de 0,4 cm³/g, diametrul mediu de pori=3,5 nm și puritate a fazei cristaline de tip MFI.

Sărurile metalice sunt săruri ale metalelor alese dintre metale din

- grupa IA, de preferință cesiu, Cs,
- grupa IIB, de preferință zinc, Zn
- din grupa VIII B, de preferință rodium, Rh sau paladiu, Pd,
- din grupa lantanidelor, de preferință lantan, La

Procedeele de preparare a unui catalizator zeolitic modificat cu ioni metalici, pornind de la sinteză de zeolit ZSM-5, cu formula $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ în care $n=1\dots 27$, care este transformat în forma sodiu Na-ZSM-5 în prezență de azotat de aluminiu și ulterior trecut în forma amoniu H-ZSM-5, constă în aceea că se desfășoară în patru etape, astfel:

A. i.- se prepară aluminosilicat de sodiu amorf din soluție alcalină formată din 28% SiO_2 , 8,6% Na_2O în apă distilată, și soluție acidă formată prin dizolvarea azotatului de aluminiu, cu conținut echivalent de 13,6% Al_2O_3 , în apă distilată și cu 25% acid azotic, când are loc precipitarea aluminosilicatului de sodiu format prin alimentare simultană a reactanților cu debite egale, la un pH de 7...7,5, la o temperatură de 30...35°C și agitare continuă, după care se filtrează suspensia de aluminosilicat obținută rezultând un gel de aluminosilicat amorf cu raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, care se usucă timp de 20 h la o temperatură de 100°C și care este precursor pentru sinteza de aluminosilicat de sodiu cristalin din etapa următoare,

ii.- se prepară aluminosilicat de sodiu cristalin din 120g sau 15,8% în greutate aluminosilicat de sodiu amorf, în 600 g sau 79,05% apă distilată și 39g sau 5,15% hexametildiamină HDA, sub agitare mecanică, timp de ½ ore, la temperatură de 30°C, din care se obține o suspensie omogenă cu pH de 12...12,2, cu o compoziție în rapoarte molare de: 1 $\text{SiO}_2/0,011 \text{Al}_2\text{O}_3/0,08$

$\text{Na}_2\text{O}/0,24 \text{ HDA}/30\text{H}_2\text{O}$ zeolit în forma sodică Na-ZSM-5, care este cristalizat prin sinteză hidrotermală în condiții de temperatură de 170...175°C, presiune 6...7 bar, timp de 48 ore, după care produsul solid rezultat cu structură de zeolit ZSM-5 se spală cu apă distilată la pH 7,5, și se usucă la temperatura de 80°C timp de 12 ore,

B. i.- forma de aluminosilicat de sodiu solid cristalin obținut în etapa **A** se calcinează la o temperatură de 580°C, un timp de 8 ore, cu o viteză de creștere a temperaturii de la 25°C la 580°C de 2°C/min,

ii.- se tratează pulberea de zeolit calcinat de două ori cu soluție de NH_4NO_3 de concentrație 0,8%, în raport de 20 g zeolit/100 ml soluție la o temperatură de 90°C, un timp de 2 ore, după care se filtrează produsul NH_4 -ZSM-5 obținut, se spală cu apă distilată de 2-3 ori, și se usucă la o temperatură de 80°C,

iii.- se calcinează la o temperatură de 550°C, un timp de 4 ore, din care rezultă zeolit în forma amoniu H-ZSM-5, cu un raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80, și caracteristici de porozitate : suprafață specifică BET de 410 m^2/g , volum total de pori de 0,32 cm^3/g și volum de micropori 0,11 cm^3/g ,

C. i. se prepară un catalizator zeolitic modificat cu Al_2O_3 din zeolit în forma amoniu obținut în etapa **B** cu pulbere de alumină hidratată cu conținut echivalent de 65% Al_2O_3 și se tratează cu 12% HNO_3 în proporție de 0,65...0,80 ml acid/g amestec de zeolit și alumină hidratată, obținându-se o pastă care

ii.- se extrudează printr-o duză cu diametrul de 2 mm, după care formele extrudate cilindrice obținute se usucă la o temperatură de 80°C, timp de 8 ore, apoi

iii.- se calcinează la o temperatură de 550°C, un timp de 6 ore, catalizatorul astfel obținut având o componentă în greutate de 60% zeolit H-ZSM-5, 40% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ având un raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80 și proprietăți texturale constând din suprafață specifică BET de 320 m^2/g , volum de pori de 0,4 cm^3/g și diametrul porilor de 3,5 nm,

D. i.- se tratează forma de catalizator zeolitic modificat cu Al_2O_3 din etapa **C** cu o soluție de 1% concentrație de sare/săruri ale metalelor, de preferință săruri de zinc, cesiu sau lantanide, cu conținut de 0,1...2% în greutate ioni/amestec de ioni metalici, după care se usucă la o temperatură de 80°C.

Avantajele utilizării catalizatorului prezentat și realizat conform invenției constau din următoarele:

- Catalizatorii zeolitici modificați cu metodele revendicate au eficacitate mare de alchilare și specificitate ridicată;
- Se pot regenera prin încălzire în aer și recăpăta eficacitatea de alchilare;
- Suportă presiuni ridicate (80-100 bar) și temperaturi până la 600°C;
- Ciclu scurt de funcționare (timpul între 2 regenerări consecutive) este de peste 300 zile.

Zeoliții sunt materiale cristaline poroase cu arie largă de aplicații în cataliză, în absorbție și în schimb ionic. Materialele zeolitice au structuri bine definite care formează canale și cavități de forme și dimensiuni uniforme având proprietăți de site moleculare, fapt ce face posibilă absorbția anumitor molecule pe suprafețele materialului cât și difuzia prin porii acestuia doar a moleculelor cu dimensiuni mai mici decât ale canalelor.

Rețeaua cristalină a sitelor moleculare zeolitice conține în principal siliciu, dar și elemente din grupa a treia a tabelului periodic unite prin oxigen în coordonare tetraedrică. Sarcina negativă generată de substituția elementelor trivalente în rețea cu cele tetravalente este compensată de prezența ionilor alcalini sau alcalino-pământoși. Acești cationi pot fi schimbați cu alți cationi în procese de schimb ionic.

Deci modificarea proprietăților unui zeolit se poate face prin alegerea convenabilă a compoziției chimice și structurii scheletului zeolitului, a raportului Si/Al, dimensiunilor canalelor și cavităților, dar și prin selectarea cationului care compensează sarcina negativă a rețelei de aluminosilicat.

Prezenta invenție se referă la modificări în ambele direcții, astfel încât catalizatorul obținut să fie utilizabil în alchilarea benzenului.

Zeolitul ZSM-5 (indicativ topologic MFI) este un zeolit cu un conținut ridicat în siliciu, cu formula $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ în care $n=1\dots 27$, caracterizat prin valori ale raportului atomic Si/Al = $5\dots \infty$. Zeolitul ZSM-5 este un material cristalin microporos cu porozitate înaltă având un sistem de canale interconectate tridimensional, fig.1.

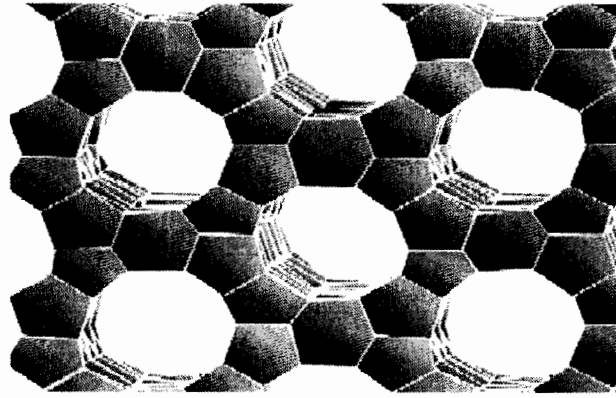


Fig. 1

Structura de tip MFI este formată din două sisteme de canale de 10 membri: canale drepte cu secțiune eliptică și canale sinusoidale cu secțiune circulară care se intersectează cu cele drepte.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a catalizatorului zeolitic modificat prin procedeul său de obținere stabilit conform invenției.

A. Prima etapă

Sintetiza zeolitului ZSM-5 în forma sodiu.

Pentru sinteza zeolitului ZSM-5 s-au folosit silicatul de sodiu, ca sursă de siliciu și sodiu, azotatul de aluminiu, ca sursă de aluminiu și hexametildiamina, ca agent organic de direcționare a structurii zeolitice.

Procedeul de sinteză a zeolitului ZSM-5 s-a realizat în două sub-etape succesive, constând din :

- i) prepararea aluminosilicatului de sodiu amorf
- ii) cristalizarea aluminosilicatului de sodiu amorf, forma de zeolit Na-ZSM-5

Aluminosilicatul de sodiu amorf s-a obținut prin precipitare din soluție apoasă de silicat de sodiu, ca soluție alcalină, și azotat de aluminiu, ca soluție acidă, și are un raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$.

Soluția alcalină s-a obținut din silicat de sodiu, cu conținut de 28% SiO_2 , 8,6% Na_2O , prin diluare cu apă distilată.

Soluția acidă s-a preparat prin dizolvarea azotatului de aluminiu (cu conținut echivalent de 13,6% Al_2O_3) în apă distilată și cu 25% acid azotic .

Prin alimentarea simultană a reactanților cu debite egale, la pH de 7...7,5, temperatură de 30...35°C, a avut loc precipitarea aluminosilicatului amorf, sub formă de suspensie care ulterior s-a filtrat prin pâlnie Buchner. S-a obținut un

gel care s-a uscat la temperatura de 100°C, timp de 20 ore. Aluminosilicatul de sodiu amorf uscat s-a folosit în continuare ca precursor pentru sinteza aluminosilicatului de sodiu cristalin cu structura de tip MFI.

Pentru aceasta 120g aluminosilicat de sodiu amorf s-au amestecat cu 600g apă distilată și 39g hexametilendiamină (HDA) sub agitare mecanică. s-a obținut o suspensie apoasă omogenă cu un pH de 12...12,2 și cu compoziție molară : 1 SiO₂/0,011 Al₂O₃/0,08 Na₂O/0,24 HDA/30 H₂O care s-a introdus într-o autoclavă din oțel inox având capacitatea de 1000 ml.

Cristalizarea zeolitului Na-ZSM-5 s-a realizat prin sinteză hidrotermală sub agitare continuă în condiții de temperatură de 170...175°C, presiune 6...7 bar, timp de 48 ore. Produsul solid s-a recuperat din suspensia rezultată în urma sintezei hidrotermale prin filtrare și s-a spălat cu apă distilată , la pH de aprox. 7,5, după care s-a uscat la temperatura de 80°C timp de 12 ore.

Analiza prin difracție de raze X a materialului rezultat în urma sintezei a evidențiat formarea unei faze cristaline pure având structura caracteristică zeolitului ZSM-5.

B. Etapa a doua.

Prepararea zeolitului ZSM-5 în forma amoniu

Zeolitul ZSM-5 sintetizat în etapa A a fost supus unui tratament termic de calcinare în aer pentru eliminarea substanței organice înglobate în pori în timpul procesului de cristalizare. Calcinarea s-a realizat la temperatura de 580°C, timp de 8 ore, cu o viteză de creștere a temperaturii în domeniul 25...580°C de 2°C/min.

Prelucrarea zeolitului calcinat pentru transformarea formei sodiu în forma amoniu s-a făcut prin metoda convențională de schimb ionic. Pentru aceasta, 20g de pulbere de zeolit calcinat, (20%) s-au amestecat cu soluție 1M de NH₄NO₃ . Suspensia obținută s-a menținut sub agitare continuă timp de 2 ore la temperatura de 90°C. S-a efectuat două operații succesive de schimb ionic cu azotat de amoniu având ca scop eliminarea ionilor alcalini care blochează centrii activi din structura zeolitică. Materialul obținut în urma schimbului ionic s-a separat prin filtrare și spălare cu apă distilată și s-a uscat la temperatura de 80°C. Forma acidă a zeolitului, H-ZSM-5, se obține prin calcinarea zeolitului NH₄-ZSM-5 în aer la temperatura de 550°C, timp de 4 ore.

Zeolitul H-ZSM-5 obținut are un raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$.

Caracteristicile de porozitate ale zeolitului H-ZSM-5 obținut în această etapă sunt: suprafața specifică BET =410 m^2/g , volum total de pori=0,32 cm^3/g și volum de micropori=0,11 cm^3/g .

C. Etapa a treia

Prepararea catalizatorului H-ZSM-5/ γ - Al_2O_3

Catalizatorul zeolitic din etapa a doua, B, se tratează în continuare într-o a treia etapă cu alumină hidratată și acid azotic .

Astfel, 20g pulbere de zeolit ZSM-5 în forma amoniu obținut în etapa B, se amestecă împreună cu 20,5g pulbere de alumină hidratată, cu un conținut echivalent de 65% Al_2O_3 , și 12 % HNO_3 , în proporție de 0,65...0,80 ml acid/g amestec pulverulent, în urma căruia se obține o pastă extrudabilă. Pasta obținută s-a extrudat printr-o duză cu diametrul de 2 mm folosind un extruder cu piston. Catalizatorul sub formă de extrudate cilindrice s-a uscat la o temperatură de 80°C, timp de 8 ore, după care s-a calcinat la o temperatură de 550°C, timp de 6 ore. Compoziția extrudatului rezultat este următoarea: 60% zeolit H-ZSM-5, având un raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$, și 40% γ - Al_2O_3 . Proprietățile texturale ale catalizatorului zeolitic obținut sunt evidențiate prin suprafața specifică BET=320 m^2/g , volumul de pori=0,4 cm^3/g și diametrul mediu de pori=3,5 nm.

Dimensiunea de pori în domeniul mezopozilor reflectă contribuția aluminei folosită ca matrice pentru prepararea catalizatorului extrudat.

D. Etapa a patra.

Prepararea catalizatorului zeolitic modificat cu ioni metalici.

Extrudatul obținut din etapa a treia se tratează în continuare cu 1% în raport în greutate față de catalizatorul zeolitic obținut în etapa C, dintr-o soluție de săruri sau cu o soluție de asocieri de săruri (cu un raport de 1 : 1 al ionilor metalici conținuți în săruri) ale metalelor din grupele IA, de preferință cesiu, Cs; IIB, de preferință zinc, Zn; VIIIB, de preferință rodium, Rh sau paladiu, Pd; grupa lantanidelor, de preferință lantan, La, la o temperatură de 450-500°C, timp de 1 ore.

Pentru soluția de săruri metalice s-a utilizat, de preferință, o sare de La. Catalizatorul obținut în final în exemplul de realizare al invenției este spălat cu apă distilată și uscat la o temperatură de 80°C , un timp de 1...2 ore.

Dar pentru soluția de săruri metalice se utilizează, de preferință, sărurile de Zn, Cs, La, și asocieri de săruri, de preferință Cs și La.

Catalizatorul zeolitic astfel modificat cu ioni metalici obținut conform invenției se utilizează la alchilarea hidrocarburilor, în special la alchilarea benzenului, cu randamente mărite, înlocuind astfel catalizatorul pe bază de $AlCl_3$ utilizat în prezent.

REVENDICĂRI

1. Catalizator zeolitic cu formula $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ în care $n=1\dots 27$, modificat cu ioni metalici, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-o structură zeolitică în forma amoniu de tip H-ZSM-5 și oxid de aluminiu de tip $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ într-un raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50...100, modificat cu 0,1...2% ioni ai sărurilor metalice sau asocieri ionice considerate în raport în greutate față de structura cristalină zeolitică de 1 : 1, și prezintă proprietăți texturale evidențiate prin suprafața specifică BET de $320\text{ m}^2/\text{g}$, volum de pori de $0,4\text{ cm}^3/\text{g}$, diametrul mediu de pori= $3,5\text{ nm}$ și puritate a fazei cristaline de tip MFI.

2. Catalizator zeolitic conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** sărurile metalice sunt săruri ale metalelor alese dintre metale din

- grupa IA, de preferință cesiu, Cs,
- grupa IIB, de preferință zinc, Zn
- din grupa VIIIB, de preferință rodium, Rh sau paladiu, Pd,
- din grupa lantanidelor, de preferință lantan, La

3. Procedeu de preparare a unui catalizator zeolitic modificat cu ioni metalici, pornind de la sinteză de zeolit ZSM-5, cu formula $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ în care $n=1\dots 27$, care este transformat în forma sodiu Na-ZSM-5 în prezență de azotat de aluminiu și ulterior trecut în forma amoniu H-ZSM-5, **caracterizat prin aceea că** se desfășoară în patru etape, astfel:

A. i.- se prepară aluminosilicat de sodiu amorf din soluție alcalină formată din 28% SiO_2 , 8,6% Na_2O în apă distilată, și soluție acidă formată prin dizolvarea azotatului de aluminiu, cu conținut echivalent de 13,6% Al_2O_3 , în apă distilată și cu 25% acid azotic, când are loc precipitarea aluminosilicatului de sodiu format prin alimentare simultană a reactanților cu debite egale, la un pH de 7...7,5, la o temperatură de 30...35°C și agitare continuă, după care se filtrează suspensia de aluminosilicat obținută rezultând un gel de aluminosilicat amorf cu raport molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$, care se usucă timp de 20 h la o temperatură de 100°C și care este precursor pentru sinteza de aluminosilicat de sodiu cristalin din etapa următoare,

ii.- se prepară aluminosilicat de sodiu cristalin din 120g sau 15,8% în greutate aluminosilicat de sodiu amorf, în 600 g sau 79,05% apă distilată și 39g sau 5,15% hexametilendiamină HDA, sub agitare mecanică, timp de ½ ore, la temperatură de 30°C, din care se obține o suspensie omogenă cu pH de 12...12,2, cu o compoziție în rapoarte molare de: 1 SiO₂/0,011 Al₂O₃/0,08 Na₂O/0,24 HDA/30H₂O zeolit în forma sodică Na-ZSM-5, care este cristalizat prin sinteză hidrotermală în condiții de temperatură de 170...175°C, presiune 6...7 bar, timp de 48 ore, după care produsul solid rezultat cu structură de zeolit ZSM-5 se spală cu apă distilată la pH 7,5, și se usucă la temperatura de 80°C timp de 12 ore,

B. i.- forma de aluminosilicat de sodiu solid cristalin obținut în etapa **A** se calcinează la o temperatură de 580°C, un timp de 8 ore, cu o viteză de creștere a temperaturii de la 25°C la 580°C de 2°C/min,

ii.- se tratează pulberea de zeolit calcinat de două ori cu soluție de NH₄NO₃ de concentrație 0,8 %, în raport de 20 g zeolit/100 ml soluție la o temperatură de 90°C, un timp de 2 ore, după care se filtrează produsul NH₄-ZSM-5 obținut, se spală cu apă distilată de 2-3 ori, și se usucă la o temperatură de 80°C,

iii.- se calcinează la o temperatură de 550°C, un timp de 4 ore, din care rezultă zeolit în forma amoniu H-ZSM-5, cu un raport molar SiO₂/Al₂O₃ de 80, și caracteristici de porozitate : suprafață specifică BET de 410 m²/g, volum total de pori de 0,32 cm³/g și volum de micropori 0,11 cm³/g,

C. i. se prepară un catalizator zeolitic modificat cu Al₂O₃ din zeolit în forma amoniu obținut în etapa **B** cu pulbere de alumină hidratată cu conținut echivalent de 65% Al₂O₃ și se tratează cu 12% HNO₃ în proporție de 0,65...0,80 ml acid /g amestec de zeolit și alumină hidratată, obținându-se o pastă care

ii.- se extrudează printr-o duză cu diametrul de 2 mm, după care formele extrudate cilindrice obținute se usucă la o temperatură de 80°C, timp de 8 ore, apoi

iii.- se calcinează la o temperatură de 550°C, un timp de 6 ore, catalizatorul astfel obținut având o componentă în greutate de 60% zeolit H-ZSM-5, 40% γ-Al₂O₃ având un raport molar SiO₂/Al₂O₃ de 80 și proprietăți

texturale constând din suprafață specifică BET de 320 m²/g, volum de pori de 0,4 cm³/g și diametrul porilor de 3,5 nm,

D. i.- se tratează forma de catalizator zeolitic modificat cu Al₂O₃ din etapa C cu o soluție de 1% concentrație de sare/săruri ale metalelor, de preferință săruri de zinc, cesiu sau lantanide, cu conținut de 0,1...2% în greutate ioni/amestec de ioni metalici, după care se usucă la o temperatură de 80°C.

4. Utilizarea unui catalizator zeolitic modificat cu ioni metalici descris în revendicarea 1, în procedee de alchilare a hidrocarburilor, de preferință în procedeul de alchilare al benzenului.