



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

273560

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSI-
CION CATALIZADORA", a favor de la firma estadouni-
dense SOCONY MOBIL OIL COMPANY, INC., domiciliada
en "150 East 42nd Street", New York 17, New York.
Estados Unidos de América.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a composiciones
catalizadoras y más particularmente a composiciones
catalizadoras que comprenden aluminosilicatos que
contienen iones de hidrógeno y cationes de metal
5 mezclados íntimamente con un gel óxido inorgánico, y
sus métodos de preparación.

Un número considerable de materiales han
sido propuestos hasta ahora como catalizadores para
la conversión de hidrocarburos en uno o más produc-
10 tos deseados. En el craqueo catalítico de aceites
hidrocarbúricos, por ejemplo, en el cual los aceites
hidrocarbúricos de alcance de ebullición más alto son
convertidos en hidrocarburos de alcance de ebullición
más bajo, notablemente hidrocarburos que hacen ebulli-
15 ción en el alcance de combustible para motores, los

273560



catalizadores que se usan más extensamente son materia-
les sólidos que se comportan en una manera ácida por lo
cual los hidrocarburos son craqueados. Aunque los ca-
talizadores ácidos de este tipo poseen una o más ca-
5 racterísticas deseadas, una gran cantidad de estos ca-
talizadores tienen características indeseables, tales
como falta de estabilidad térmica, disponibilidad, o
potencia mecánica, etc., por lo cual un extenso al-
cance de propiedades adecuadas no pueden ser mante-
10 nidas. Los compuestos sintéticos de sílice-alúmina,
que son los catalizadores más populares que se cono-
ce han sido propuestos hasta ahora, proveen rendi -
mientos limitados de gasolina para un rendimiento
dado de coque y además sufren la desventaja de dete-
riorarse rápidamente y convertirse inactivos en la pre-
15 sencia de vapor, particularmente a temperaturas por
encima de 538°C. Otros catalizadores no usados tan
extensamente incluyen aquellos materiales de una
naturaleza arcillosa, v.gr., bentonita y montmori-
llonita, las cuales han sido tratadas con ácido pa-
20 ra demostrar sus características latentes de cra-
queo. Los catalizadores de este tipo general son
relativamente baratos, pero son sólo moderadamente
activos y exhiben un descenso en la actividad sobre
25 períodos de muchos ciclos de conversión y regeneración.

273580



Algunos materiales sintéticos, tales como complejos de sílice-magnesia, son más activos que los catalizadores convencionales de sílice-alúmina y experimentan envejecimiento normal, pero tienen utilidad limitada con
5 motivo de su pobre distribución de producto según lo evidenciado, por ejemplo, por un número bajo de octanaje de la gasolina.

Otras desventajas de los catalizadores propuestos hasta ahora incluyen pobre actividad, estabilidad química y distribución de producto, en la obtención
10 de rendimientos deseados de productos útiles.

La presente invención está basada en el descubrimiento de que los aluminosilicatos que contienen desde 0.5 a 1.0 equivalentes de ciertos iones de valencia positiva por átomo gramo de aluminio
15 son catalizadores de conversión de hidrocarburo altamente activos. Los iones de valencia positiva contenidos en los aluminosilicatos de esta invención consisten de desde 0.01 a 0.99 equivalentes de ión de hidrógeno
20 por átomo gramo de aluminio y desde 0.99 a 0.01 equivalentes por átomo gramo de aluminio de cationes de metales seleccionados de los Grupos IB hasta el VIII de la Tabla Peryódica. Los catalizadores de esta invención poseen un amplio espectro en magnitud de actividad catalítica; pueden ser usados en concentraciones
25



273560

extremadamente pequeñas; y permiten que ciertos procesos de conversión de hidrocarburo sean llevados a cabo a velocidades practicables y controlables a temperaturas más bajas que aquéllas empleadas anteriormente. En el craqueo catalítico de aceites hidrocarbúricos a productos hidrocarbúricos de peso molecular más bajo, las velocidades de reacción por unidad de volumen de catalizador que son obtenibles por los catalizadores de la invención, varían hasta muchos miles de veces las velocidades logradas con los mejores catalizadores silíceos propuestos hasta el presente. La presente invención además provee un medio por el cual los materiales aluminosilicato que no tienen superficies internamente disponibles y solo tienen áreas externas de superficies de partículas, pueden ser convertidos rápidamente a catalizadores útiles lo que, de ese modo amplía considerablemente su reino de utilidad práctica.

Los catalizadores de alta actividad aquí contemplados son composiciones de aluminosilicato, íntimamente mezcladas en un gel óxido inorgánico, las cuales son extremadamente ácidas en carácter como un resultado de tratar un aluminosilicato con un medio flúido que contiene por lo menos un catión metálico y un ión de hidrógeno o ión capaz de conversión a un ión de

273530



hidrógeno. Los ácidos inorgánicos y orgánicos representan ampliamente la fuente de iones de hidrógeno; las sales metálicas la fuente de cationes de metal; y los compuestos de amonio son la fuente de cationes
5 capaces de conversión a iones de hidrógeno. El producto resultante del tratamiento con el medio flúido es un aluminosilicato activo cristalino y/o amorfo en el cual la estructura nuclear del mismo ha sido modificada únicamente hasta el punto de tener los proto-
10 nes y cationes metálicos quimioabsorbidos o enlazados iónicamente al mismo. El aluminosilicato activado contiene por lo menos 0.5 equivalentes y preferiblemente contiene más de 0.9 equivalentes de iones de valencia positiva por átomo gramo de aluminio. Excep-
15 to por los cationes de metal alcalino que pueden estar presentes como impurezas hasta el grado de menos de 0.25 equivalentes por átomo gramo de aluminio, ningún otro de los cationes de metales del Grupo IA de la Tabla Peryódica está asociado con el aluminosili-
20 cato. Cuando es subsecuentemente secado, lavado y además usado como un intermedio, este producto se ha encontrado que es extremadamente activo como un catalizador para la conversión de hidrocarburo cuando es combinado, dispersado o, de otro modo, mezclado ínti-
25 mamente con un gel óxido inorgánico.

273530



En la preparación del material activado, el aluminosilicato puede ser puesto en contacto con un medio flúido no-acuoso, o acuoso, que comprende un gas, solvente polar y solución de agua que contiene el deseado ión de hidrógeno o ión de amonio capaz de conversión a un ión de hidrógeno y, por lo menos, una sal metálica soluble en el medio flúido. Alternativamente, el aluminosilicato puede ser primero puesto en contacto con un medio flúido que contiene un ión de hidrógeno o ión de amonio capaz de conversión a un ión de hidrógeno y entonces con un medio flúido que contiene por lo menos una sal metálica. Similarmente, el aluminosilicato puede ser primero puesto en contacto con un medio flúido que contiene por lo menos una sal metálica y entonces con un medio flúido que contiene un ión de hidrógeno o ión capaz de conversión a un ión de hidrógeno, o una mezcla de ambos. El agua es el medio preferido por razones de economía y facilidad de preparación en operaciones en gran escala que implican tratamiento continuo o en forma de masada o tanda. Similarmente, por esta razón, los solventes orgánicos se prefieren menos pero pueden ser empleados siempre que el solvente permita la ionización del ácido, compuesto de amonio y sal metálica. Los solventes típicos incluyen éteres cíclicos y acíclicos tales co-



273560

mo dioxano, tetrahidrofurano, éter etilo, éter dietilo, éter diisopropilo y similares; las ketonas tales como acetona y ketona metilo etilo, ésteres tales como acetato etilo, acetato propilo ; alcoholes tales como
5 etanol, propanol, butanol, etc.; y solventes misceláneos tales como dimetilformamida y similares.

El ión de hidrógeno, catión de metal o ión de amonio pueden estar presentes en el medio flúido en una cantidad que varía dentro de límites extensos
10 dependientes del valor de pH del medio flúido. Donde el material aluminosilicato tiene una proporción molar de sílice a alúmina mayor que alrededor de 5.0, el medio flúido puede contener un ión de hidrógeno, catión de metal, ión de amonio, o una mezcla de los mismos,
15 equivalente a un valor de pH que fluctúa desde menos que 1.0 hasta un valor de pH de alrededor de 12.0. Dentro de estos límites, los valores de pH para los medios flúidos que contienen un catión metálico y/o un ión de amonio fluctúan desde 4.0 a 10.0, y están preferiblemente
20 te entre un valor de pH de 4.5 a 8.5. Para los medios flúidos que contienen un ión de hidrógeno solo o con un catión metálico, los valores de pH fluctúan desde menos que 1.0 hasta alrededor de 7.0, y están preferiblemente dentro del alcance de menos que 1.0 hasta 4.5.
25 Donde la proporción molar del aluminosilicato es mayor

273560



que alrededor de 2.2 y menos que alrededor de 5.0,
el valor de pH para los medios flúidos que contie-
nen un ión de hidrógeno o un catión de metal fluctúa
desde 3.8 a 8.5. Donde son empleados los iones de
5 amonio, ya sea sólo o en combinación con cationes
metálicos, el valor de pH fluctúa desde 4.5 a 9.5 y
está preferiblemente dentro del límite de 4.5 a 8.5.
Cuando el material aluminosilicato tiene una proporción
molar de sílice a alúmina de menos que alrededor de 3.0,
10 el medio preferido es un medio flúido que contiene un
ión de amonio en vez de un ión de hidrógeno. De ese
modo, dependiendo de la proporción de sílice a alúmina,
el valor de pH varía dentro de límites bastante exten-
sos. En tales casos, donde el medio flúido contiene
15 un ácido y no es favorable a la estructura molecular
del aluminosilicato, un medio flúido puede consistir,
por ejemplo, de un compuesto de amonio vaporizado tal
como cloruro de amonio, o un medio acuoso, o no acuo-
so, que contenga el mismo. En esta manera, los alumino-
20 silicatos que de otro modo no son adecuados para tra-
tamiento con un medio flúido que contiene ácido, son
rápidamente activados para proporcionar composiciones
catalizadoras útiles.

Al llevar a cabo el tratamiento con el me-
25 dio flúido, el procedimiento empleado comprende poner

273560



en contacto el aluminosilicato con el medio o medios
flúidos deseados hasta tal momento en que los catio-
nes metálicos originalmente presentes en el aluminosi-
licato estén virtualmente agotados. Los cationes de
5 los metales del Grupo IA de la Tabla Peryódica, si
están presentes en el aluminosilicato modificado,
tienden a suprimir o limitar las propiedades catalíti-
cas, la actividad de las cuales, como regla general,
disminuye con el aumento del contenido de estos catio-
10 nes metálicos. El tratamiento efectivo con el medio
flúido para obtener un aluminosilicato modificado que
tiene alta actividad catalítica variará, por supuesto,
con la duración del tratamiento y temperatura a la
cual el mismo es llevado a cabo. Las temperaturas
15 elevadas tienden a apresurar la velocidad del trata-
miento, entretanto que la duración del mismo varía
inversamente con la concentración de los iones en el
medio flúido. En general, las temperaturas empleadas
fluctúan desde por debajo de la temperatura interior
20 ambiente de 24°C. hasta temperaturas por debajo de la
temperatura de descomposición del aluminosilicato.
Después del tratamiento flúido, el aluminosilicato
tratado es lavado con agua, preferiblemente agua
destilada, hasta que el agua de lavado efluente tenga
25 un valor de pH de agua de lavado, v.gr., entre alrede-

273560



dor de 5 y 8. El material aluminosilicato es después de eso analizado para el contenido de ión metálico por métodos bien conocidos en el arte. El análisis también implica analizar el lavado efluente para aniones obtenidos en el lavado como un resultado del tratamiento, al igual que la determinación de y corrección para aniones que pasan al lavado efluente desde sustancias solubles o productos de descomposición de sustancias insolubles que, de otro modo, están presentes en el aluminosilicato como impurezas.

El verdadero proceso empleado para llevar a cabo el tratamiento flúido del aluminosilicato puede ser realizado en un método continuo, o en forma de masada o tanda, bajo presión atmosférica, subatmosférica o superatmosférica. Una solución de los iones de valencia positiva en la forma de un material derretido, vapor, solución acuosa o no acuosa, puede ser pasada lentamente por un lecho fijo del aluminosilicato. Si se deseara, el tratamiento hidrotérmico o un correspondiente tratamiento no acuoso con solventes polares puede ser efectuado por la introducción del aluminosilicato y medio flúido en una vasija cerrada mantenida bajo presión autógena. Similarmente pueden ser empleados los tratamientos que implican la fusión o contacto de fase de vapor, siempre que el pun-

273500



to de fusión o temperatura de vaporización del ácido o compuesto de amonio esté por debajo de la temperatura de descomposición del aluminosilicato.

5 Una extensa variedad de compuestos ácidos pueden ser empleados con facilidad como una fuente de iones de hidrógeno e incluyen ambos, ácidos los inorgánicos y los orgánicos.

Los compuestos representativos incluyen los ácidos hidroc্লóricos, nítricos, sulfúricos y carbónicos, al igual que los ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos y policarboxílicos que pueden ser alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos en naturaleza. Otra clase de compuestos que pueden ser empleados son sales de amonio, inorgánicas y orgánicas, tales como cloruro 15 de amonio, hidróxido de amonio, hidróxido tetrametilamonio, hidróxido trimetilamonio y similares. Otros compuestos útiles incluyen bases de nitrógeno tales como las sales de guanidina, piridina, quinolina y similares.

20 Una extensa variedad de compuestos metálicos pueden ser empleados con facilidad como una fuente de cationes metálicos e incluyen ambas sales, las inorgánicas y las orgánicas, de los metales del Grupo IB hasta el Grupo VIII de la Tabla Peryódica.

25 Representativas de las sales que pueden ser

273560



empleadas incluyen cloruros bromuros, yoduros, carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, sulfuros, tiocianatos, ditiocarbamatos, peroxisulfatos, acetatos, benzoatos, citratos, fluoruros, nitratos, nitritos, formatos, propionatos, butiratos, valeratos, lactatos, malonatos, exalatos, palmitatos, hidróxidos, tartaratos y similares. Las únicas limitaciones en la sal o sales de metal particulares, empleadas son que las mismas sean solubles en el medio flúido en el cual son usadas y compatibles con la fuente de ión de hidrógeno, especialmente si ambas, la sal metálica y la fuente de ión de hidrógeno, están en el mismo medio flúido. Las sales preferidas son los cloruros, nitratos, acetatos y sulfatos.

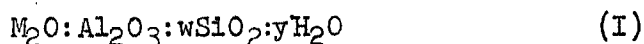
De la extensa variedad de sales metálicas que pueden ser empleadas, las más preferidas son sales de metales trivalentes, después de metales divalentes y, por último, de metales monovalentes. De los metales divalentes, los preferidos son del Grupo IIA de la Tabla Peryódica. Las sales particularmente preferidas son aquéllas de los metales terrosos raros incluyendo cerio, lantano, praseodimio, neodimio, ilinio, samorio, europio, galodolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, itrio y lutecio.

Los aluminosilicatos tratados de acuerdo

273560



con la invención incluyen una extensa variedad de aluminosilicatos, tanto naturales como sintéticos, que tienen una estructura amorfa o preferiblemente, ya sea una estructura cristalina o una combinación de cristalina y amorfa. Estos aluminosilicatos pueden ser descritos como un esquema tridimensional de SiO_4 y AlO_4 tetrahedra en el cual las tetrahedra son degradadas por la repartición de átomos de oxígeno por lo cual la proporción del aluminio total y átomos de silicio a átomos de oxígeno es 1:2. En su forma hidratada los aluminosilicatos pueden ser representados por la fórmula:



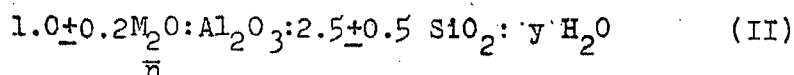
en la cual M es un catión que balancea la electrovalencia de las tetrahedra, n representa la valencia del catión, w los mols de SiO_2 e y los mols de H_2O . El catión puede ser cualquiera o más de un número de iones de metal dependiendo de si el aluminosilicato es sintetizado o se encuentra en la naturaleza. Los cationes típicos incluyen sodio, litio, potasio, plata, magnesio, calcio, zinc, bario, hierro y manganeso. Aunque las proporciones de óxidos inorgánicos en los silicatos y su disposición espacial puede variar, efectuando propiedades distintas en los aluminosilicatos, las dos características principales de estos materiales es

273560

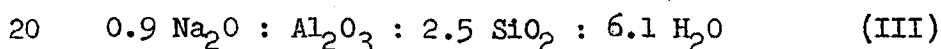


la presencia en su estructura molecular de por lo
 menos 0.5 equivalentes de un ión de valencia positiva
 por átomo gramo de aluminio, y una habilidad para ex-
 perimentar la deshidratación sin afectar sustancial-
 5 mente el esquema SiO_4 y AlO_4 . En este respecto, estas
 características son esenciales para obtener composi-
 ciones catalizadoras de alta actividad de acuerdo con
 la invención.

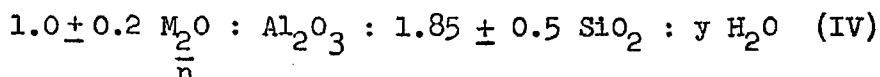
Materiales representativos incluyen alumi-
 10 nosilicatos cristalinos sintetizados, designados Zeo-
 lita X, que pueden ser representados en términos de
 proporciones mol de óxidos como sigue:



en la cual M es un catión que tiene una valencia de
 15 no más que tres, n representa la valencia de M, e y es
 un valor hasta ocho dependiendo de la identidad de M
 y grado de hidratación del cristal. La forma de sodio
 puede ser representada en términos de proporciones mol
 de óxidos como sigue:



Otro aluminosilicato cristalino sintetizado,
 designado Zeolita A, puede ser representado en propor-
 ciones mol de óxidos como:



25 en la cual M representa un metal, n es la valencia de M,

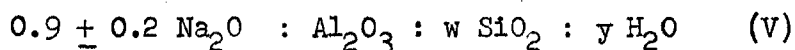
273560



e y es cualquier valor hasta alrededor de 6. Según ha sido preparada, la Zeolita A contiene primariamente cationes de sodio y está designada Zeolita A de sodio.

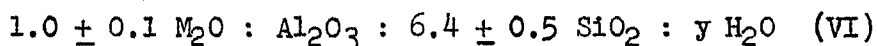
Otros adecuados aluminosilicatos cristalinos sintetizados apropiados son aquéllos designados Zeolita Y, L y D.

La fórmula para la Zeolita Y expresada en proporciones mol de óxido es:



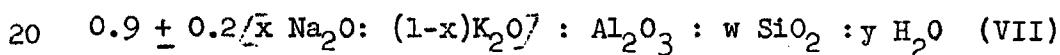
en la cual w es un valor que fluctúa desde 3 a 6 e y puede ser cualquier valor hasta alrededor de 9.

La composición de la Zeolita L en proporciones mol de óxido puede ser representada como:



en la cual M designa un metal, n representa la valencia de M, e y es cualquier valor desde 0 a 7.

La fórmula para la Zeolita D, en términos de proporciones mol de óxido puede ser representada como:



en la cual x es un valor de 0 a 1, w es desde 4.5 a alrededor de 4.9 e y, en la forma completamente hidratada, es alrededor de 7.

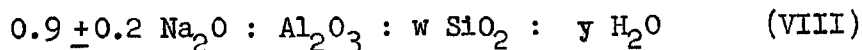
Otros aluminosilicatos cristalinos sintéticos que pueden ser usados incluyen aquellos designados

273560



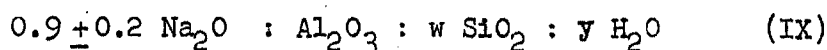
como Zeolita R, S, T, Z, E, F, Q, y B.

La fórmula para la Zeolita R en términos de proporciones mol de óxido puede ser escrita como sigue:



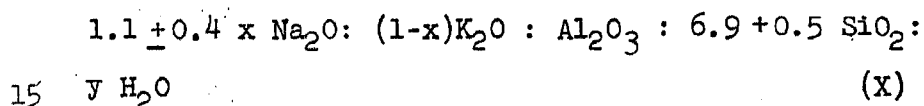
5 en la cual w es desde 2.45 a 3.65, e y , en la forma hidratada, es alrededor de 7.

La fórmula para la Zeolita S en términos de proporciones mol de óxido puede ser escrita como:



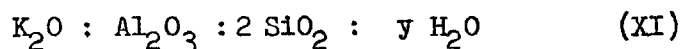
en la cual w es desde 4.6 a 5.9 e y , en la forma hidratada, es alrededor de 6 a 7.

La fórmula para la Zeolita T en términos de proporciones mol de óxido puede ser escrita como:



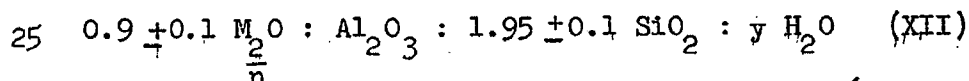
15 en la cual x es cualquier valor desde alrededor de 0.1 a alrededor de 0.8, e y es cualquier valor desde alrededor de 0 a alrededor de 8.

La fórmula para la Zeolita Z en términos de proporciones mol de óxido puede ser escrita como:



en la cual y es cualquier valor que no exceda de 3.

La fórmula para la Zeolita E en términos de proporciones mol de óxido puede ser escrita como:

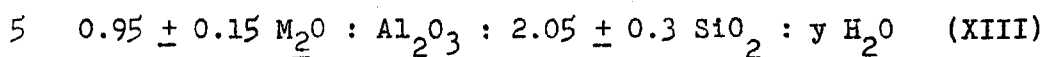


273560



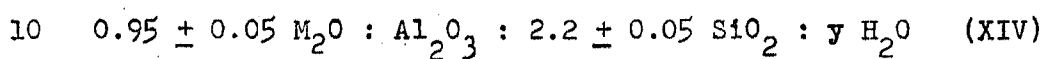
en la cual M es un catión, n es la valencia del catión, e y es un valor de 0 a 4.

La fórmula para la Zeolita F en términos de proporciones mol de óxido puede ser escrita como sigue:



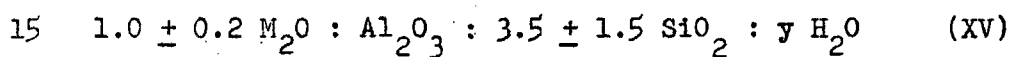
en la cual M es un catión, n es la valencia del catión, e y es cualquier valor desde 0 a alrededor de 3.

La fórmula para la Zeolita Q, expresada en términos de proporciones mol de óxido, puede ser escrita como:



en la cual M es un catión, n es la valencia del catión, e y es cualquier valor desde 0 a 5.

La fórmula para la Zeolita B puede ser escrita en términos de proporciones mol de óxido como:



en la cual $\frac{n}{2} M$ representa un catión, n es la valencia del catión, e y tiene un valor promedio de 5.1 pero puede fluctuar desde 0 a 6.

Entre los aluminosilicatos cristalinos que se encuentran en la naturaleza que pueden ser empleados para los propósitos de la invención están incluidos levinita, orionita, faujasita, analcita, paulingita, noselita, ferritorita, heulandita, escolecita, estilbita, clinoptilolita, harmotoma, filipsita, brusterita, flakita, datolita y aluminosilicatos representados como sigue:

20
25

273560



	cabazita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	gmelinita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	cancrinita	$3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
	leucita	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
5	lapizlázuli	$(\text{Na}, \text{Ca})_8 \text{Al}_6 \text{Si}_6 \text{O}_{24} \cdot 2(\text{S}, \text{Cl}, \text{SO}_4)$
	escapolita	$\text{Na}_4 \text{Al}_3 \text{Si}_9 \text{O}_{24} \cdot \text{Cl}$
	mesolita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$
	ptilolita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	mordenita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6.6\text{H}_2\text{O}$
10	nefelina	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
	natrolita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	sodalita	$3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 2\text{NaCl}$

Otros aluminosilicatos que pueden ser tratados son arcillas tratadas con caústico.

15 De los materiales arcillosos, las familias de montmorillonita y caolín son tipos representativos que incluyen las sub-bentonitas, tales como bentonita, y los caolíns, comúnmente identificadas como arcillas Dixie, McNamee, Georgia y Florida en las cuales el principal constituyente mineral es haloisita, caolinta, dickita, nacrita

20 o anauxita. Tales arcillas pueden ser usadas en el estado puro, según se extranjerón originalmente de las minas o inicialmente sometidas a calcinación, tratamiento ácido o modificación química. Sin embargo, a fin de hacer las

25 arcillas adecuadas para el uso, el material arcilla es tratado con hidróxido de - - - - -

273560



sodio o hidróxido de potasio, preferiblemente en mezcla con una fuente de sílice, tal como arena, gel de sílice o silicato de sodio, y calcinadas a temperaturas que fluctúan desde 146°C a 871°C. Después de la
5 calcinación, el material fundido es triturado, dispersado en agua y digerido en la solución alcalina resultante. Durante la digestión, los materiales con grados variantes de cristalinidad son separados por cristalización de solución. El material sólido es separado
10 del material alcalino y después de eso, lavado y secado. El tratamiento puede ser efectuado reaccionando mezclas que caen dentro de las siguientes proporciones de peso:

	Na ₂ O/Arcilla (base seca)	1.0 - 6.6 a 1
15	SiO ₂ /Arcilla (base seca)	0.01 - 3.7 a 1
	H ₂ O/Na ₂ O (Proporción mol)	35 - 100 a 1

Según se ha señalado anteriormente, los aluminosilicatos activos que son incorporados en un gel
óxido inorgánico están caracterizados como teniendo
20 por lo menos 0.5 equivalente de un ión de valencia positiva por átomo gramo de aluminio según lo determinado por permutación catiónica con otros cationes por técnicas reconocidas. Las materias primas de aluminosilicato que no poseen esta característica, sin embargo,
25 pueden ser empleadas siempre que sean, ya sea

273560



pretratadas o adquirieran esta característica como un resultado de tratamiento con el medio flúido. Como un ejemplo de pretratamiento, los materiales arcillosos puestos en contacto con cáustico o mezclas de
5 cáustico-sílice, según lo descrito arriba, resulta en la formación de aluminosilicatos amorfos y/o cristalinos que tienen por lo menos 0.5 equivalentes, usualmente alrededor de 1.0 equivalentes, de catión por átomo gramo de aluminio.

10 Según se ha señalado hasta ahora, los aluminosilicatos activos contienen desde 0.5 a 1.0 equivalentes por átomo gramo de aluminio de iones de valencia positiva, siendo dichos aniones desde 0.01 a 0.99 equivalentes por átomo gramo de aluminio de ión
15 de hidrógeno y desde 0.99 a 0.01 equivalentes por átomo gramo de aluminio de por lo menos un catión de metales seleccionados del Grupo IB al Grupo VIII de la Tabla Peryódica. Excepto por los cationes de metal alcalino que pueden estar presentes como impurezas hasta
20 el grado de menos que 0.25 equivalentes por átomo gramo de aluminio, ninguno de los cationes de metales del Grupo IA de la Tabla Peryódica está asociado con el aluminosilicato.

Dentro de los límites anteriores de los alu-
25 minosilicatos activos de esta invención, se prefiere

273560



que no haya metal alcalino asociado con los aluminosilicatos, en vista de que la presencia de estos metales tiende a suprimir o limitar las propiedades catalíticas, la actividad de las cuales, como regla general, disminuye con el aumento del contenido de cationes de metal alcalino. También se prefiere que los nuevos aluminosilicatos tengan entre 0.8 y 1.0, más preferiblemente 1.0, equivalentes por átomo gramo de aluminio de los iones de valencia positiva previamente expuestos.

Adicionalmente, se prefiere que el catión o cationes de metal estén presentes en una cantidad desde 40-85% de los equivalentes totales de iones de valencia positiva contenidos en los nuevos aluminosilicatos de la presente invención. Más preferiblemente, el catión o cationes de metal debieran estar presentes en una cantidad desde 50-75%, prefiriéndose particularmente desde 75-85%.

Por lo tanto, la incorporación que más se prefiere de esta invención es una combinación de un óxido gel inorgánico con un aluminosilicato que contiene 1.0 equivalentes de iones de valencia positiva, dichos iones consistiendo de iones de hidrógeno y desde 0.75 a 0.85 equivalentes de cationes de por lo menos un metal terroso raro.

El componente de aluminosilicato activo pre-



273530

parado en la manera precedente es combinado, dispersado o de otro modo mezclado íntimamente con un gel óxido inorgánico que sirve como una base, aglutinante, matriz o promotor, en tales proporciones que el
5 producto resultante contiene desde alrededor de 2 a 95% por peso y, preferiblemente, alrededor de 5 a 50% por peso del aluminosilicato en el compuesto final.

Las composiciones de gel óxido inorgánico
10 y aluminosilicato pueden ser preparadas por distintos métodos en los cuales el aluminosilicato es reducido a un tamaño de partícula de menos que 40 micrones, preferiblemente dentro del alcance de 2 a 7 micrones, e íntimamente mezclado con un gel óxido inorgánico
15 mientras que este último está en un estado hidratado tal como en la forma de un hidrosol, hidrogel, precipitado gelatinoso húmedo, o una mezcla de los mismos. De ese modo, el aluminosilicato activo, finamente dividido, puede ser mezclado directamente con un gel silíceo formado por la hidrolización de una solución bá-
20 sica de silicato de metal alcalino con un ácido tal como ácido hidrocblórico, sulfúrico, etc. La mezcla de los dos componentes puede ser realizada en cualquier manera deseada, tal como en un molino de bolas,
25 y otros tipos de molinos amasadores. El aluminosili-

273580



cato puede también ser dispersado en un hidrosol obtenido por la reacción de un silicato de metal alcalino con un ácido o coagulante alcalino. Al hidrosol se le permite entonces asentarse en masa a un hidrogel que, después de eso, es secado y fracturado en pedazos de forma deseada, o dispersado a través de una tobera en un baño de aceite u otro medio de suspensión hidromiscible para obtener partículas de "cuentas" de forma esférica de catalizador tal como el descrito en la patente de los E.U.A. 2,384,946. El gel aluminosilicato-silíceo así obtenido es lavado hasta dejarlo libre de sales solubles y, después de eso, es secado y/o calcinado, según se desee. El contenido total de metal alcalino del compuesto resultante, incluyendo metales alcalinos que pueden estar presentes en el aluminosilicato como una impureza, es menos que alrededor de 4 por ciento y preferiblemente menos que alrededor de 3 por ciento por peso basado en la composición total.

De manera similar, el aluminosilicato activo puede ser incorporado con un óxido aluminífero. Tales gels son bien conocidos en el arte y pueden ser preparados, por ejemplo, añadiendo hidróxido de amonio, carbonato de amonio, etc., a una sal de aluminio, tal como cloruro de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato

273560



de aluminio, etc., en una cantidad suficiente para formar hidróxido de aluminio que al secarse es convertido a alúmina. El aluminosilicato puede ser incorporado con el óxido aluminífero mientras que este último es-
5 tá en la forma de hidrosol, hidrogel o precipitado gelatinoso húmedo.

El gel óxido inorgánico puede también consistir de un gel plural que comprende una cantidad predominante de sílice con uno o más metales u óxidos de
10 los mismos seleccionados de los Grupos IB, II, III, IV, V, VI, VII y VIII de la Tabla Peryódica. Se da particular preferencia a gels plurales de sílice con óxidos de metales de los Grupos IIA, IIIB y IVA de la
15 Tabla Peryódica en los cuales el óxido de metal es magnesia, alúmina, zirconia, berilia o toria. La preparación de gels plurales es bien conocida y generalmente implica, ya sea técnicas separadas de precipitación o de coprecipitación, en las cuales es añadida una sal adecuada del óxido de metal a un silicato
20 de metal alcalino y un ácido o base, según se requiera, es añadido para precipitar el óxido correspondiente. El contenido de sílice de la pasta de gel silíceo aquí contemplada está generalmente dentro del
25 alcance de 55 a 100 peso por ciento con el contenido de óxido de metal fluctuando desde 0 a 45 por ciento,

273500



Cantidades menores de promotores u otros materiales que pueden estar presentes en la composición incluyen cerio, cromo, cobalto, tungsteno, uranio, platino, plomo, zinc, calcio, magnesio, bario, litio, níquel y sus compuestos
5 al igual que sílice, alúmina, sílice alúmina, u otras composiciones óxido silicio como finos.

Como incorporaciones adicionales de esta invención, los catalizadores aluminosilicatos que tienen órdenes de actividad, excepcionalmente altos pueden
10 ser preparados por un número de procedimientos alternos. De ese modo, un aluminosilicato puede ser primero incorporado en una pasta de gel óxido inorgánico y, después de eso, la composición resultante puesta en contacto con los medios flúidos arriba descritos. Simi-
15 larmente, un aluminosilicato puede ser primero puesto en contacto con un medio flúido que contiene un ión de hidrógeno, un ión de amonio capaz de conversión a un ión de hidrógeno o una mezcla de ambos, incorporado en una pasta de gel óxido inorgánico, y, después de eso,
20 puesto en contacto con un medio flúido que contiene un catión de metal. Adicionalmente, un aluminosilicato puede ser primero puesto en contacto con un medio flúido que contiene un catión de metal, después de eso incorporado en una pasta de gel óxido inorgánico y,
25 después de eso, tratado con medio flúido que contiene

273560



un hidrógeno, un ión de amonio capaz de conversión a un ión de hidrógeno, o una mezcla de ambos. El tratamiento es llevado a cabo durante un período de tiempo suficiente bajo condiciones previamente descritas para
5 obtener aluminosilicatos activos. Se ha encontrado que los catalizadores preparados en esta manera son extremadamente activos para la conversión de hidrocarburo y, particularmente, en el craqueo de aceites hidrocarbúricos en los cuales se obtienen proporciones excepcionalmen-
10 te altas de gasolina a productos de calidad inferior tales como coque y gas.

El producto catalizador es entonces preferiblemente precalcinado en una atmósfera inerte cerca de la temperatura contemplada para la conversión pero puede
15 ser calcinado inicialmente durante el uso en el proceso de conversión. Generalmente, el catalizador es secado entre 66°C. y 316°C. y, después de eso, calcinado en aire o una atmósfera inerte de nitrógeno, hidrógeno, helio, gas combustible u otro gas inerte, a temperatu-
20 ras que fluctúan desde alrededor de 260°C. a 816°C. durante períodos de tiempo que fluctúan desde 1 a 48 horas o más. Debe entenderse que el aluminosilicato activo puede también ser calcinado antes de la incorporación en el gel óxido inorgánico.

25 Se ha encontrado además de acuerdo con la

273560



invención, que los catalizadores de actividad mejorada y que tienen otras propiedades beneficiosas en la conversión de hidrocarburos son obtenidos por medio de someter el producto catalizador a un tratamiento de vapor suave llevado a cabo a temperaturas elevadas de 427° C. a 816° C. y preferiblemente, a temperaturas de alrededor de 538° C. a 704° C. El tratamiento puede ser realizado en una atmósfera de 100 por ciento vapor o en una atmósfera que consiste de vapor y un gas que es sustancialmente inerte al aluminosilicato. El tratamiento de vapor aparentemente proporciona propiedades beneficiosas en las composiciones de aluminosilicato.

Las altas actividades catalíticas obtenidas por composiciones de aluminosilicato preparadas de acuerdo con la invención están ilustradas en conexión con el craqueo de una carga hidrocarbúrica representativa. En los Ejemplos expuestos más adelante, el catalizador de referencia empleado consistía de un catalizador convencional de craqueo del tipo de "cuentas" de sílice-alúmina. El catalizador de sílice-alúmina contenía alrededor de 10 peso por ciento Al_2O_3 y el resto SiO_2 . En algunos casos el mismo también contenía una cantidad mínima de Cr_2O_3 , v. gr., alrededor de 0.15 peso por ciento.

La actividad de craqueo del catalizador está ilustrada adicionalmente por su habilidad para catalizar

273560



la conversión de un Gasoil Mid Continent que tiene un alcance de ebullición de 232-510°C. a gasolina que tiene un punto final da 210°C. Los vapores del gasoil son pasados por el catalizador a temperaturas de 468°C. o 482°C. sustancialmente a presión atmosférica a una velocidad de alimentación de 1.5 a 16.0 volúmenes de aceite líquido por volumen de catalizador por hora durante diez minutos. El método para medir el catalizador presente fué el de comparar los distintos rendimientos de producto obtenidos con tal catalizador con rendimientos de los mismos productos dados por catalizador convencional de sílice-alúmina al mismo nivel de conversión. Las diferencias (valores Δ) mostradas más adelante representan los rendimientos dados por el presente catalizador menos rendimientos dados por el catalizador convencional. En estas pruebas, la composición catalizadora de la invención fué precalcinada a alrededor de 538°C. antes de su evaluación como un catalizador de craqueo.

20

Ejemplo I

Un aluminosilicato cristalino sintético identificado como Zeolita 13X fué sometido a 12 tratamientos de dos horas a 82°C. con una solución acuosa que contenía 5% por peso mezcla de cloruros terrosos raros y 2% por peso de cloruro de amonio. El aluminosilica-

25

273560



to fué entonces lavado con agua hasta que no hubo iones de cloruro en el efluente, secado y luego tratado durante 20 horas a 663°C. con 100% vapor atmosférico para rendir un catalizador teniendo un contenido de sodio de 0.31 peso por ciento.

La siguiente tabla muestra los datos de craqueo obtenidos cuando el catalizador fué evaluado para craquear gasoil a 482°C.:

TABLA I

10

Datos de Craqueo

Conversión, Vol. %	60.9
Vel. Esp. Liq. Horaria	16
10 Gaso. Pres. Vapor Reid, Vol. %	54.6
Exceso C ₄ 's, Vol. %	9.5
C ₅ + Gasolina, Vol. %	51.7
C ₄ 's Total, Vol. %	12.5
Gas Seco, Peso %	5.6
Coque, Peso %	2.3
H ₂ , Peso %	0.02

20

Ventaja^Δ

10 Pres. Vapor Reid, Vol. %	+ 9.3
Exceso, C ₄ 's, Vol. %	- 4.5
C ₅ + Gas., Vol. %	+ 7.4
C ₄ 's Total, Vol. %	- 3.7
Gas Seco, Peso %	- 2.2
Coque, Peso %	- 2.4

25

273560

Ejemplo 2

El procedimiento del Ejemplo 1 fué repetido con la excepción de que el aluminosilicato cristalino fué sometido a un tratamiento continuo durante 24 horas en vez de 12 tratamientos de dos horas. La tabla siguiente muestra los datos de craqueo obtenidos cuando el catalizador fué evaluado para craquear gasoil a 482°C.:

TABLA 2

10

Datos de Craqueo

Conversión, Vol. %	60.7
Vel. Esp. Liq. Horaria	16
10 Gaso. Pres. Vapor Reid, Vo	51.7
Exceso C ₄ 's, Vol. %	11.2
15 C ₅ + Gasolina, Vol. %	49.2
C 's Total, Vol. %	13.7
Gas Seco, Peso %	6.4
Coque, Peso %	3.0
H ₂ , Peso %	0.03

20

Ventaja ▲

10 Pres. Vapor Reid, Vol. %	+ 6.5
Exceso, C ₄ 's, Vol. %	- 2.8
C ₅ + Gas., Vol. %	+ 6.2
C ₄ 's Total, Vol. %	- 2.5
25 Gas Seco, Peso %	- 1.3
Coque, Peso %	1.7

273560



Ejemplo 3

Un aluminosilicato cristalino identificado como Zeolita 13X fué sometido a tres tratamientos de dos horas con un 5% por peso de solución acuosa de cloruro de amonio y luego tratado durante 48 horas con una
5 solución acuosa consistente de 5% por peso mezcla de cloruros terrosos raros y 2% por peso de cloruro de amonio. El aluminosilicato fué entonces lavado con agua hasta que no hubo iones de cloruro en el efluen-
10 te, secado y luego tratado durante 24 horas a 649°C. con vapor a 2 Kgs./cm² para rendir un catalizador teniendo un contenido de sodio de 0.2 peso por ciento.

Ejemplo 4

Un aluminosilicato cristalino natural identificado como Gmelinita fué triturado hasta tener un
15 tamaño de partículas de menos que 32 retículos y calcinado en aire durante 2 horas a 343° C. 5 gramos de la Gmelinita calcinada y triturada fueron tratados 10 veces con 10 cc. de una solución conteniendo 4% por
20 peso mezcla de cloruros terrosos raros y 1% por peso de cloruro de amonio. Cada uno de los tratamientos duró una hora a una temperatura de 78-86°C. El aluminosilicato fué entonces lavado con agua hasta que el efluente no contuvo iones de cloruro, secado durante
25 la noche a 88°C. nodulizado, retriturado hasta tener

273560



un tamaño de partículas de menos que 12 retículos y
calcinado en aire durante tres horas a 482°C. El pro-
ducto resultante fué empleado como un catalizador pa-
ra el craqueo de decano a una concentración de catali-
5 zador de 3.3 cc, a una velocidad de alimentación de
3.0 velocidad espacial líquido horaria y temperatura
de 482°C. Se obtuvo una conversión de 91.6% por peso.

Ejemplo 5

El procedimiento del Ejemplo 4 fué repetido
10 con la excepción de que fué empleada la Ptilolita en
vez de Gmelinita. Cuando el catalizador resultante
fué usado para craquear decano, el mismo dió una con-
versión de 58.7% por peso.

Ejemplo 6

15 25 partes por peso de un aluminosilicato cris-
talino sintético identificado como Zeolita 13X fueron
dispersadas en 75 partes por peso de una matriz de
sílice alúmina y la composición resultante tratada
con una solución acuosa consistente de 2% por peso
20 mezcla de cloruros terrosos raros y 0.5% por peso de
ácido acídico por 12 contactos, siendo cada uno de
dos horas de duración. El aluminosilicato fué entonces
lavado con agua hasta que no hubo iones de cloruro o
acetato en el efluente, secado y luego tratado duran-
25 te 20 horas a 663°C. con un 100% de vapor atmosférico pa-

273560



ra rendir un catalizador teniendo un contenido de tierras raras, determinado como óxidos terrosos raros, de 3.17.

5 La siguiente tabla muestra los datos de craqueo del catalizador cuando fué evaluado para craquear gasoil a 482°C:

TABLA 3

Datos de Craqueo

	Conversión, Vol. %	43.0
10	Vel. Esp. Liq. Horaria	4
	10 Gaso. Pres. Vapor Reid, Vol. %	34.3
	Exceso C ₄ 's, Vol. %	9.6
	C ₅ + Gasolina, Vol. %	32.6
	C ₄ 's Total, Vol. %	11.1
15	Gas Seco, Peso %	5.1
	Coque, Peso %	2.4
	H ₂ , Peso %	0.02

Ejemplo 7

25 partes por peso de un aluminosilicato
20 cristalino sintético identificado como Zeolita 13X
fueron dispersadas en 75 partes de una matriz de sílice alúmina y la composición resultante tratada con una solución acuosa consistente de 2% por peso de cloruro de calcio y 1% por peso de cloruro de amonio
25 para 2 tratamientos de 2 horas cada uno. El alumino-

273530



silicato fué entonces lavado con agua hasta que no
 hubo iones de cloruro en el efluente, secado y enton-
 ces tratado durante 20 horas a 663°C. con 100% vapor
 atmosférico para rendir un catalizador teniendo un con-
 5 tenido de sodio de 0.69 y un contenido de calcio de
 3.44.

La siguiente tabla muestra los datos de fi-
 suración del catalizador cuando fué evaluado para cra-
 quear gasoil a 482°C:

10		<u>TABLA 4</u>	
		<u>Datos de Craqueo</u>	
	Conversión, Vol. %		48.3
	Vel. Esp. Liq. Horaria		4
	10 Gaso. Pres. Vapor Reid, Vol. %		46.6
15	Exceso C ₄ 's, Vol. %		4.0
	C ₅ + Gasolina, Vol. %		43.2
	C ₄ 's Total, Vol. %		7.4
	Gas Seco, Peso %		4.1
	Coque, Peso %		1.5
20	H ₂ , Peso %		0.02
		<u>Ventaja Δ</u>	
	10 Pres. Vapor Reid, Vol. %		+ 7.9
	C ₄ 's Exceso, Vol. %		- 6.0
	C ₅ + Gas., Vol. %		+ 6.8
25	C ₄ 's Total, Vol %		- 4.0
	Gas Seco, Peso %		- 1.6
	Coque, Peso %		- 1.2

r 34 -

BA-7017-18-20-31
 REB:cp
 1/5/62

N O T A

273560



Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de las solicitudes de Patente estadounidenses depositadas el 21 de Diciembre de 1961, Seriales números 5 161.237 y 161.242, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1.- Un procedimiento para preparar una composición catalizadora, caracterizado por comprender el poner en contacto un aluminosilicato con un medio fluido que contiene iones de valencia positiva que consta de cationes de por lo menos un metal seleccionado del Grupo IB al Grupo VIII de la Tabla Periódica y por lo menos un ión seleccionado del grupo que consta de ión de hidrógeno y un ión capaz de conversión a un ión de hidrógeno, durante un período de tiempo suficiente para proporcionar un aluminosilicato que tiene desde 0.5 a 1.0 equivalentes por átomo gramo de aluminio de dichos iones de valencia positiva.

2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual la composición catalizadora comprende un aluminosilicato que contiene desde 0.5 a 1.0 equivalentes por átomo gramo de aluminio de iones de valencia positiva que consta de desde 0.01 a 0.99 equivalentes de ión de hidrógeno por átomo gramo de aluminio y desde 0.99 a 0.01 equivalentes, por átomo

gramo de aluminio, de cationes seleccionados del Grupo IB hasta el Grupo VIII de la Tabla Periódica.

5 3.- Un procedimiento, según la reivindicación 2, en el cual la composición catalizadora consta de un aluminosilicato que contiene desde 0.8 a 1.0 equivalentes por átomo gramo de aluminio de dichos iones de valencia positiva.

10 4.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual la composición catalizadora consta de 1.0 equivalentes por átomo gramo de aluminio de dichos iones positivos.

15 5.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual la composición catalizadora comprende un gel óxido inorgánico con un aluminosilicato que contiene desde 0.5 a 1.0 equivalentes por átomo gramo de aluminio de iones de valencia positiva que consta de iones de hidrógeno y cationes de metales seleccionados del Grupo IB al Grupo VIII de la tabla Periódica, en la cual los cationes de metal comprenden entre 40 y 80% de los equivalentes totales de iones positivos.

25 6.- Un procedimiento, según la reivindicación 5, en el cual la composición catalizadora que tiene los mencionados cationes de metales comprenden estos entre el 50 y el 70% de los equivalentes totales de iones positivos.

7.- Un procedimiento, según las reivindicaciones

273560



ciones 5 o 6, en el cual la composición catalizadora que tiene los mencionados cationes de metales, estos comprenden entre el 75 y el 85% de lo equivalentes totales de iones positivos.

5 8.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la composición del catión de metal es calcio magnesio, un metal terroso o mezcla de estos elementos con un ión de amonio.

10 9.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual el ión capaz de conversión a un ión de hidrógeno es un ión de amonio.

15 10.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 e 9, en el cual dichos cationes son de metales divalentes.

11.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 9, en el cual dichos cationes son de metales trivalentes.

20 12.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 9, en el cual dichos cationes son de, por lo menos, un metal terroso raro.

13.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 9 a 12, el cual comprende incorporar el aluminosilicato en un gel óxido inorgánico.

25 14.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 9 a 13, en el cual el alumi-

273560



nosilicato es calentado a temperaturas entre alrededor de 260 y 816° C., durante, por lo menos, una hora.

5 15.- Un procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 9 a 14, en el cual la composición resultante es tratada adicionalmente con vapor a temperaturas que fluctúan entre 427 y 816° C.

16.- Un procedimiento para preparar una composición catalizadora.

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

Madrid, a 11 de Enero de 1962.

SOCONY MOBIL OIL COMPANY, INC.

p. a.

JAVIER ISEBN MEXALLES