



273561

273561

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSIÓN CATALÍTICA DE HIDROCARBUROS", a favor de la firma estadounidense 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 la conversión catalítica de hidrocarburos y más particularmente al craqueo catalítico de aceites hidrocarbúricos de alto punto de ebullición en hidrocarburos de alcance de ebullición inferior en la presencia de un catalizador nuevo y mejorado.

Una extensa variedad de materiales han sido propuestos hasta ahora como catalizadores para el craqueo de hidrocarburos de alto punto de ebullición, tales como gasoils, crudos de destilación primaria, crudos reducidos o materiales similares, en hidrocarburos de punto de ebullición inferior en el alcance de combustibles para motores. Los catalizadores de craqueo más usados son materiales sólidos que se comportan en una manera ácida. Aunque los

273561



catalizadores de este tipo poseen una o más características deseadas, muchos de los catalizadores ácidos tienen características indeseables, tales como falta de estabilidad térmica, disponibilidad, o potencia mecánica, etc., por lo cual no puede mantenerse un extenso alcance de propiedades adecuadas. Los compuestos sintéticos de sílice-alúmina, que son los catalizadores más populares que se conoce han sido propuestos hasta ahora, proveen rendimientos limitados de gasolina para un rendimiento dado de coque y además tienen la desventaja de deteriorarse rápidamente y convertirse inactivos en la presencia de vapor, particularmente a temperaturas por encima de 538° C. Otros catalizadores menos usados son materiales de una naturaleza arcillosa, v.gr., bentonita y montmorillonita, los cuales han sido tratados con ácido para demostrar sus características latentes de craqueo. Los catalizadores de este tipo general son relativamente baratos, pero sólo son moderadamente activos y exhiben una caída en la actividad sobre períodos de muchos ciclos de conversión y regeneración. Algunos materiales sintéticos, tales como complejos de sílice-magnesia, son más activos que los catalizadores convencionales de sílice-alúmina y experimentan envejecimiento normal, pero

273561



tienen utilidad limitada con motivo de su pobre distribución de producto según lo evidenciado, por ejemplo, por un número bajo de octanaje de la gasolina.

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

10 La presente invención está basada en el descubrimiento de que catalizadores de craqueo de hidrocarburos, altamente activos, pueden ser obtenidos por la mezcla de un gel óxido inorgánico con un aluminosilicato que contiene un total de 0.5 a
15 1.0 equivalentes de iones de valencia positiva por átomo gramo de aluminio en el cual desde 0.01 a 0.99 equivalentes de dichos iones son iones de hidrógeno y desde 0.99 a 0.01 equivalentes de dichos iones son cationes de metales seleccionados
20 del Grupo IB al Grupo VIII de la Tabla Peryódica. El catalizador de esta invención posee un extenso espectro en magnitud de actividad catalítica; puede ser usado en concentraciones extremadamente pequeñas; y permite que ciertos procesos de conver-
25 sión de hidrocarburo sean llevados a cabo a veloci-

273561



dades practicables y controlables a temperaturas
mucho más bajas que aquéllas empleadas anterior-
mente. En el craqueo catalítico de aceites hidro-
carbúricos en productos de hidrocarburo de peso
5 molecular más bajo, las velocidades de reacción
por unidad volumen de catalizador que son obteni-
bles por el catalizador de la invención varían
hasta muchos miles de veces las velocidades logra-
das con los mejores catalizadores silíceos propues-
10 tos hasta ahora. La presente invención provee ade-
más un medio por el cual los materiales aluminosili-
licato que no tienen superficies internamente dis-
ponibles y sólo tienen áreas externas de superfi-
cies de partículas pueden ser convertidos a cata-
15 lizadores útiles lo que de ese modo amplía consi-
derablemente su reino de utilidad práctica.

Los catalizadores de alta actividad aquí
contemplados son composiciones de aluminosilicato
que son fuertemente ácidas en carácter como un re-
20 sultado de tratamiento 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 hidrógeno. Los ácidos inorgánicos y orgánicos
representan ampliamente la fuente de iones de hidró-
25 geno; las sales metálicas la fuente de cationes

273561



metálicos; y los compuestos de amonio la fuente
de cationes capaces de conversión a iones de hidró-
geno. El producto resultante del tratamiento con
el medio flúido es un aluminosilicato activado cris-
5 talino y/o amorfo en el cual la estructura nuclear
del mismo ha sido modificada únicamente al grado
de tener protones y cationes metálicos quimioabsor-
bidos o iónicamente ligados al mismo. El alumino-
silicato activado contiene por lo menos 0.5 equiva-
10 lentes y preferiblemente contiene más de 0.9 equi-
valentes de iones de valencia positiva por átomo
gramo de aluminio. Excepto por los cationes de
metal alcalino que pueden estar presentes como im-
purezas hasta el grado de menos que 0.25 equivalen-
15 tes por átomo grammo de aluminio, ninguno otro de
los cationes de los metales del Grupo IA de la Ta-
bla Peryódica está asociado con el aluminosilicato.
Cuando es subsecuentemente secado, lavado y además
usado como un intermedio, este producto se ha en-
20 contrado que es extremadamente activo como un ca-
talizador para la conversión de hidrocarburo.

En la preparación de la composición ca-
talizadora, el aluminosilicato puede ser puesto en
contacto con un medio flúido no acuoso o acuoso,
25 que comprende un gas, solvente polar o solución de

273561



agua, que contiene el ión de hidrógeno deseado 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

5 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 luego con un medio flúido que contiene por lo menos una sal metálica. Similarmente, el aluminosilicato

10 puede ser primero puesto en contacto con un medio flúido que contiene por lo menos una sal metálica y luego con un medio flúido que contiene un ión de hidrógeno o un ión capaz de conversión a un ión de hidrógeno o una mezcla de ambos. El agua es el me-

15 dio preferido por razones de economía y facilidad de preparación en operaciones en gran escala que implican tratamiento contínuo o en forma de tanda o de masada. Similarmente, por esta razón, los solventes orgánicos se prefieren menos pero pueden

20 ser empleados siempre que el solvente permita la ionización del ácido, compuesto de amonio y sal metálica. Los solventes típicos incluyen éteres cíclicos o acíclicos, tales como dioxano, tetrahidrofurano, éter etilo, éter dietilo, éter di-



273561

sopropilo y similares; ketonas tales como acetona
y ketona metilo etilo; ésteres tales como acetato
etilo, acetato propilo; alcoholes tales como eta-
nol, propanol, butanol, etc.; y solventes miscelá-
5 neos tales como dimetilformamida y similares.

El ión de hidrógeno, catión de metal, o
ión de amonio pueden estar presentes en el medio
fluido en una cantidad que varía dentro de límites
amplios dependientes del valor de pH del medio
10 fluido. Donde el material aluminosilicato tiene
una proporción molar de sílice a alúmina mayor que
alrededor de 5.0, el medio fluido puede contener
un ión de hidrógeno, catión de metal, ión de amo-
nio, o una mezcla de los mismos, equivalente a un
15 valor de pH que fluctúa desde menos que 1.0 hasta
un valor de pH de alrededor de 12.0. Dentro de es-
tos límites, los valores de pH para los medios flui-
dos que contienen un catión metálico y/o ión de amo-
nio fluctúan desde 4.0 a 10.0 y están preferiblemen-
20 te entre un valor de pH de 4.5 a 8.5. Para los me-
dios fluidos que contienen un ión de hidrógeno so-
lo 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
25 de menos que 1.0 hasta 4.5. Donde la proporción

273561



molar del aluminosilicato es mayor que alrededor de 2.2. y menos que alrededor de 5.0, el valor de pH para los medios flúidos que contienen un ión de hidrógeno o un catión de metal fluctúa desde 3.8 a 5 8.5. Donde son empleados iones de amonio, ya sea solos 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 10 molar de silicio a aluminio de menos que alrededor de 3.0, 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 silicio a aluminio, el valor de pH varia dentro 15 de límites bastante extensos. En tales casos, donde el medio flúido contiene un ácido y no es favorable a la estructura nuclear del aluminosilicato, un medio flúido puede consistir, por ejemplo, de un compuesto de amonio vaporizado tal como cloruro de 20 amonio, o un medio acuoso o no acuoso que contenga el mismo. En esta manera, el aluminosilicato que de otro modo es inadecuado para tratamiento con un medio flúido que contiene ácido, es rápidamente activado para proporcionar composiciones catalizado- 25 ras útiles.

273561



Al llevar a cabo el tratamiento con el medio flúido, el procedimiento empleado comprende poner en contacto el aluminosilicato con el medio o medios flúidos deseados, hasta tal momento en que los cationes metálicos originalmente presentes en el aluminosilicato estén virtualmente agotados. Los cationes de metales del Grupo IA de la Tabla Peryódica, si están presentes en el aluminosilicato modificado, tienden a suprimir o limitar las propiedades catalíticas, la actividad de las cuales, como regla general, disminuye con el aumento del contenido de estos cationes 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 elevadas tienden a apresurar la velocidad del tratamiento mientras 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 ambiente de 24° C. hasta temperaturas por debajo de la temperatura de descomposición del aluminosilicato. Después del tratamiento flúido, el

273561



aluminosilicato tratado es lavado con agua, prefe-
riblemente agua destilada, hasta que el agua de la-
vado efluente tenga un valor de pH de agua de lava-
do, v.gr., entre alrededor de 5 y 8. El material
5 aluminosilicato es después de eso analizado para
el contenido de ión metálico por métodos bien cono-
cidos en el arte. El análisis también implica ana-
lizar el lavado efluente para aniones obtenidos en
el lavado como un resultado del tratamiento, al
10 igual que la determinación de y corrección para
aniones que pasan al lavado efluente de sustancias
solubles o productos de descomposición de sustan-
cias insolubles que de otro modo están presentes
en el aluminosilicato como impurezas.

15 El verdadero procedimiento empleado pa-
ra llevar a cabo el tratamiento flúido del alumino-
silicato puede ser realizado en un método continuo
o en forma de tanda o masada, bajo presión atmospé-
rica, subatmosférica o superatmosférica. Una solu-
20 ción 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 tratamien-
to correspondiente hidrotérmico o un tratamiento no acuo-
25 so con solventes polares puede ser efectuado por la intro-

273501



ducción del aluminosilicato y medio flúido en una va-
sija cerrada mantenida bajo presión autógena. Similar-
mente, pueden ser empleados los tratamientos que impli-
can la fusión o contacto de fase de vapor siempre que
5 el punto de fusión o temperatura de vaporización del
ácido o compuesto de amonio esté por debajo de la tem-
peratura de descomposición del aluminosilicato.

Una variedad de compuestos ácidos pueden ser
empleados como una fuente de iones de hidrógeno tales
10 como ácidos hidroclicóricos, nítricos, sulfúricos y car-
bónicos, al igual que los ácidos monocarboxílicos, di-
carboxílicos y policarboxílicos que pueden ser alifáti-
cos, aromáticos o cicloalifáticos en naturaleza. Otros
compuestos que pueden ser empleados son sales de amonio
15 inorgánicas y orgánicas tales como cloruro de amonio,
hidróxido de amonio, etc.

Una extensa variedad de compuestos metáli-
cos pueden ser empleados con facilidad como una fuen-
te de cationes metálicos e incluyen ambas sales, las
20 inorgánicas y las orgánicas, de los metales del Grupo
IB al Grupo VIII de la Tabla Peryódica.

Representativos de las sales que pueden ser
empleadas incluyen cloruros, bromuros, yoduros, carbo-
natos, bicarbonatos, sulfatos, sulfuros, tiocianatos,
25 ditiocarbamatos, peroxisulfatos, acetatos, benzoatos,

273561



citratos, fluoruros, nitratos, nitritos, formatos, propionatos, butiratos, valeratos, lactatos, malonatos, palmitatos, hidróxidos, tartaratos y similares. Las únicas limitaciones en la sal o sales de metal particulares, empleadas son que sean solubles en el medio
5 flúido en el cual van a ser 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
10 los cloruros, nitratos, acetatos y sulfatos.

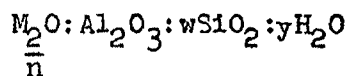
De la extensa variedad de sales metálicas que pueden ser empleadas, las más preferidas son sales de metales trivalentes, luego de metales divalentes y, por último, de metales monovalentes. De los metales
15 divalentes, los preferidos son del Grupo IIA de la Tabla Peryódica. Las sales particularmente preferidas son aquéllas de los metales terrosos raros que incluyen cerio, lantano, praseodimio, neodimio, ilinio samorio, europio, galodolinio, terbio, disprobio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio.
20

Los aluminosilicatos tratados de acuerdo con la invención incluyen una extensa variedad de aluminosilicatos, tanto los naturales como los sintéticos, los cuales tienen una estructura amorfa o cristalina.
25 Estos aluminosilicatos pueden ser descritos como un

273581



esquema tri-dimensional 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 de los átomos totales de aluminio y silicio a átomos de oxígeno es de 1:2. En su forma hidratada, los aluminosilicatos pueden ser representados por la fórmula:



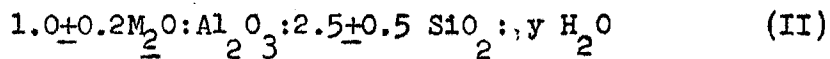
en la cual M es un catión que balancea la electrovalencia de la tetrahedra, n representa la valencia del catión, w los mols de SiO_2 , e y los mols de H_2O . El catión puede ser alguno o más de un número de iones de metal dependiendo de si el aluminosilicato es sintetizado o natural. Los cationes típicos 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 son 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 experimentar la deshidratación sin afectar sustancialmente el esquema SiO_4 y AlO_4 . En este respecto, estas características son esenciales para obtener composiciones catalizadores de alta actividad

273561

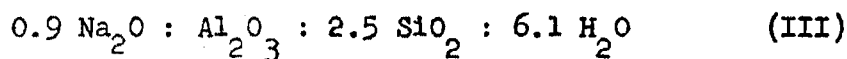


de acuerdo con la invención.

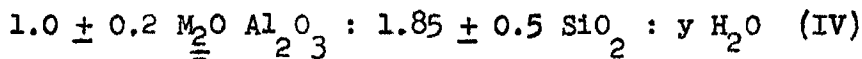
Los materiales representativos incluyen aluminosilicatos cristalinos sintetizados, designados Zeolita X, los cuales pueden ser representados en términos de proporciones mol de óxidos como sigue:



en la cual $M_{\frac{n}{2}}$ es un catión que tiene una valencia de 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:



Otros aluminosilicatos cristalinos sintetizados, designados Zeolita A, pueden ser representados en proporciones mol de óxido como:



en la cual M representa un metal, n es la valencia de M , e y es cualquier valor hasta alrededor de 6. Según ha sido preparada, la Zeolita A contiene primariamente cationes de sodio y es designada Zeolita A de sodio.

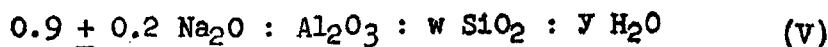
Otros adecuados aluminosilicatos cristalinos sintetizados son aquéllos designados Zeolita Y, L y D.

La fórmula para la Zeolita Y expresada en

273591

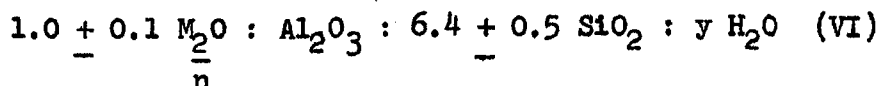


proporciones mol de óxido es:



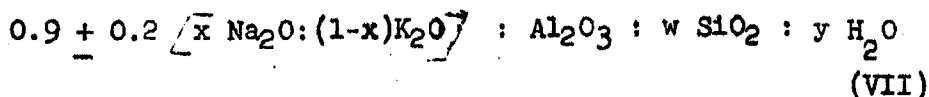
en la cual w es un valor que fluctúa desde 3 a 6 e
y puede ser cualquier valor hasta alrededor de 9.

5 La composición de la Zeolita L en proporcio-
nes mol de óxido puede ser representada como:



10 en la cual M designa un metal, n representa la valen-
cia M , e y es cualquier valor desde 0 a 7.

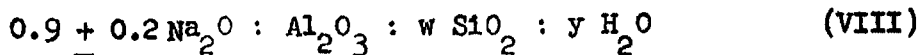
La fórmula para la Zeolita D, en términos de
proporciones mol de óxido, puede ser representada como:



15 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 totalmente hidrata-
da, es alrededor de 7.

Otros aluminosilicatos cristalinos sintéticos
que pueden ser usados incluyen aquéllos designados como
20 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:

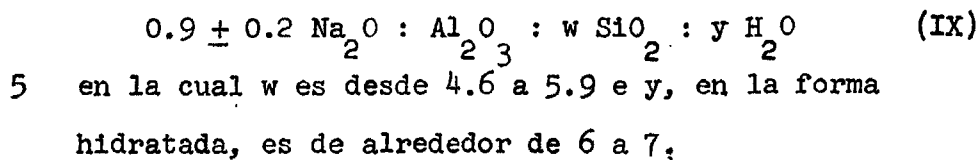


25 en la cual w es desde 2.45 a 3.65, e y , en la forma
hidratada, es alrededor de 7.

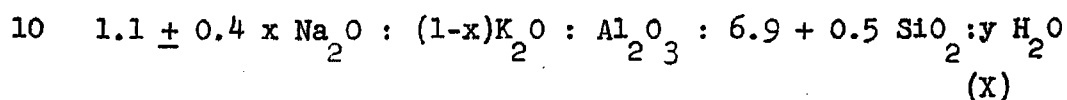
273561



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

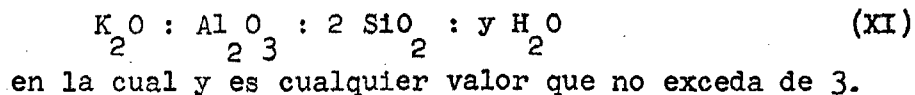


La fórmula para la Zeolita T en términos de proporciones mol de óxido puede ser escrita como:



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.

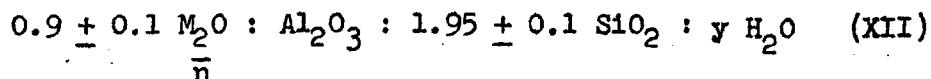
15 La fórmula para la Zeolita Z en términos de proporciones mol de óxido puede ser escrita como:





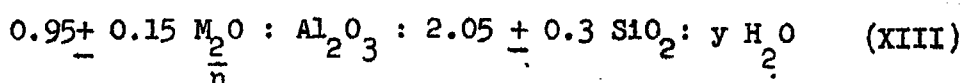
273561

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



5 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:

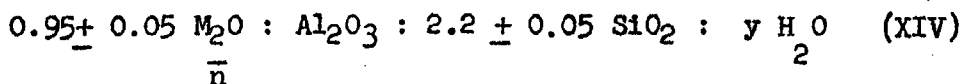


10

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 Z, expresada en términos de proporciones mol de óxido, puede ser escrita como:

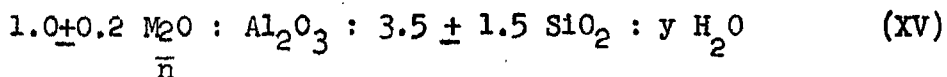
15



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

20

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



en la cual M representa un catión, n es la valencia del catión, e y tiene un valor promedio de 5.1 pero puede

25

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 le-
 5 vynita, erionita, faujasita, analcita, paulingita, no-
 selita, ferritorita, heulandita, esolecita, estilbita,
 clinoptilolita, harmotoma, filipsita, brusterita, fla-
 kita, datolita y aluminosilicatos representados como
 sigue:

	cabazita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10	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	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
	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	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24} \cdot \text{Cl}$
15	ptilolita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	mesolita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$
	mordenita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6.6\text{H}_2\text{O}$
	nefelina	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
	natrolita	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
20	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 usados son arcillas tratadas con cáustico.

De los materiales arcillosos, las familias de montmorillonita y caolín son tipos representativos
 25 que incluyen las sub-bentonitas, tales como bentonita,

273561



y los caolins comúnmente identificados como arcillas
Dixie, McNamee, Georgia y Florida en las cuales el
principal constituyente mineral es halloysita, cao-
linita, dickita, nacrita, o anauxita. Dichas arci-
5 llas pueden ser usadas en el estado puro según fue-
ron extraídas originalmente de las minas o inicial-
mente sometidas a calcinación, tratamiento ácido o
modificación química. A fin de convertir las arci-
llas adecuadas para el uso, sin embargo, el material
10 arcilla es tratado con hidróxido de sodio o hidróxi-
do de potasio, preferiblemente mezclado con una fuen-
te de sílice, tal como arena, gel de sílice o silica-
to de sodio, y calcinado a temperaturas que fluctúan
desde 146° a 871°C. Después de la calcinación, el ma-
15 terial fundido es triturado, dispersado en agua y di-
gerido en la solución alcalina resultante. Durante
la digestión, los materiales con grados variantes de
cristalinidad son separados por cristalización de so-
lución. El material sólido es separado del material
20 alcalino y después de eso lavado y secado. El trata-
miento puede ser efectuado reaccionando mezclas que
caen dentro de las siguientes proporciones de peso:

	Na_2O /Arcilla (Base Seca)	1.0 - 6.6 a 1
	SiO_2 /Arcilla (Base Seca)	0.01- 3.7 a 1
25	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Proporción mol)	35 - 180 a 1

273561



Según se ha señalado previamente, los aluminosilicatos activos usados para los propósitos de la invención están caracterizados como teniendo 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, pueden ser empleadas siempre que sean, ya sea pretratadas o adquieran esta característica como un resultado de tratamiento con un medio flúido. Como un ejemplo de pretratamiento, los materiales arcillosos puestos en contacto con cáustico o mezclas de cáustico-sílice, según lo antes descrito, resulta en la formación de aluminosilicatos amorfos y/o cristalinos que tienen por lo menos 0.5 equivalentes, usualmente alrededor de 1.0 equivalentes, o catión por átomo gramo de aluminio. Similarmente, el tratamiento de un compuesto amorfo de sílice-alúmina con un medio flúido que contiene un ión de amonio capaz de conversión a un ión de hidrógeno, por ejemplo, hidróxido tetrametilamonio, también resulta en un aumento en la concentración de catión por átomo gramo de aluminio a valores por encima de 0.5 equivalentes.

La preparación de composiciones de aluminosilicato de acuerdo con la invención proporciona un

273581



medio para obtener catalizadores excepcionalmente buenos. Mientras que el componente aluminosilicato puede contener cantidades variantes de silicio a aluminio, se ha encontrado que pueden obtenerse resultados extremadamente buenos con el uso de aluminosilicatos cristalinos que tienen proporciones atómicas de silicio a aluminio mayores que 1.1, preferiblemente mayores que 1.67, y más preferiblemente por encima de 2.7. Así, los aluminosilicatos preferidos incluyen materiales naturales tales como gmelinita, cabazita y mordenita, y aluminosilicatos cristalinos sintéticos tales como Zeolitas X, Y y T.

El componente aluminosilicato activo preparado 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 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. La resultante composición de gel óxido inorgánico-aluminosilicato es entonces preferiblemente calcinada en una atmósfera inerte cerca de la temperatura contemplada para la conversión pero puede ser calcinada inicialmente durante el uso en el proceso de conversión. Generalmente, la composición catalizadora es secada

273561



entre 66° C. y 316° C. y después de eso, calcina-
da en aire o en una atmósfera inerte de nitrógeno,
hidrógeno, helio, gas de combustión u otro gas iner-
te a temperaturas que fluctúan desde alrededor de
5 260° C. a 816° C. durante períodos de tiempo que
fluctúan desde 1 a 48 horas o más. Debe entender-
se que el componente aluminosilicato activo puede
ser calcinado antes de la incorporación con el gel
óxido inorgánico.

10 Las composiciones de gel óxido inorgánico-
aluminosilicato pueden ser preparadas por varios mé-
todos en los cuales el aluminosilicato que tiene un
tamaño de partículas de menos que 40 micrones, pre-
feriblemente dentro del alcance de 2 a 7 micrones,
15 es mezclado íntimamente con el gel óxido inorgánico
mientras que este último está en un estado hidratado
tal como en la forma de un hidrosol, hidrogel, pre-
cipitado gelatinoso húmedo, o una mezcla de los mis-
mos. De ese modo, el aluminosilicato activo, fina-
20 mente dividido, puede ser mezclado directamente con
un gel silíceo formado por la hidrolización de una
solución básica de silicato de metal alcalino con
un ácido tal como ácido hidroclicórico, sulfúrico,
etc. La mezcla de los dos componentes puede ser
25 realizada en cualquier manera deseada, tal como en

273561



un molino de bolas u otros tipos de molinos amasadores. El aluminosilicato también puede ser dispersado en un hidrosol obtenido reaccionando un silicato de metal alcalino con un ácido o un 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. No. 2,384,946. El gel silíceo-aluminosilicato así obtenido es lavado hasta dejarlo libre de sales solubles y después de eso 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% y preferiblemente, menos que alrededor de 3% por peso basado en la composición total.

De modo 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

273461



amonio, carbonato de amonio, etc., a una sal de
nitrato, etc., en una cantidad para formar hidró-
xido de aluminio que al secarse se convierte a alú-
mina. El aluminosilicato puede ser incorporado
5 con el óxido aluminífero mientras que este último
está en la forma de hidrosol, hidrogel o precipita-
do gelatinoso húmedo.

El gel óxido inorgánico puede también con-
sistir de un gel plural que comprende una cantidad
10 predominante de sílice con uno o más metales u óxi-
dos de los mismos seleccionados de los Grupos IB,
II, III, IV, V, VI, VII y VIII de la Tabla Peryódica.
Se le dá preferencia particular a gels plurales de
sílice con óxidos de metal de los Grupos IIA, IIIB
15 y IVA de la Tabla Peryódica en los cuales el óxido
de metal es magnesia, alúmina, zirconia, berilia o
toria. La preparación de gels plurales es bien co-
nocida y generalmente implica ya sea técnicas sepa-
radas de precipitación o de coprecipitación en las
20 cuales es añadida una sal adecuada del óxido de me-
tal a un silicato de metal alcalino y, según se re-
quiera, un ácido o base es añadido para precipitar
el óxido correspondiente. El contenido de sílice
de la matriz de gel silíceo aquí contemplada está
25 generalmente dentro del alcance de 55 a 100 peso

273561



por ciento con un contenido de óxido de metal fluctuando desde 0 a 45 por ciento. 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, litio, níquel y sus compuestos al igual que sílice, alúmina, sílice, alúmina u otras combinaciones de óxido silíceo como finos.

Como una incorporación adicional de la invención, los catalizadores de aluminosilicato que tienen órdenes excepcionalmente altos de actividad pueden ser preparados incorporando un aluminosilicato de metal en una matriz de gel óxido inorgánico, y después de eso, poniendo en contacto el aluminosilicato con el medio flúido antes mencionado que contiene un ión de hidrógeno o ión de amonio capaz de conversión a un ión de hidrógeno. El tratamiento es llevado a cabo durante un período de tiempo suficiente bajo condiciones descritas anteriormente para obtener aluminosilicatos activos. Se ha encontrado que los catalizadores preparados en esta manera son extremadamente activos para la conversión de hidrocarburos, y particularmente en el craqueo de aceites hidrocarbúricos en los cuales son obtenidas proporciones excepcionalmente altas de gasolina de produc-

273561



tos de baja calidad, tales como coque y gas.

Se ha encontrado además de acuerdo con la invención, que los catalizadores de actividad mejorada y que tienen otras propiedades beneficiosas en la conversión de hidrocarburos, son obtenidos sometiendo el aluminosilicato tratado a un tratamiento de vapor suave llevado a cabo a temperaturas elevadas de 427° C. a 816° C., preferiblemente, a temperaturas de alrededor de 538° C. a 704° C.

5 El tratamiento puede ser realizado en una atmósfera de 100% de 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 el aluminosilicato.

10

15

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 que se exponen 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

20

25

273501



mismo también contenía una cantidad de trazas 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 la conversión de un Gasoil Mid Continent que tienen un alcance de ebullición de 232-510° C. a gasolina teniendo un punto final de 210°C. Los vapores del gasoil fueron 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 presente catalizador fué el de comparar los distintos rendimientos de producto obtenidos con dicho 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 precalcínada a alrededor de 538° C. antes de su evaluación como un catalizador de craqueo.

Las operaciones de craqueo llevadas a

273531



cabo con los catalizadores preparados de acuerdo con la invención pueden ser efectuadas a temperaturas que fluctúan desde alrededor de 371° C. a 649° C. bajo presión atmosférica o superatmosférica, reducida. El catalizador puede ser utilizado en la forma de partículas esferoidales o perlas dispuestas en un lecho fijo, o en los procedimientos flúidos en los cuales el catalizador está dispuesto en una zona de reacción a la cual el catalizador es añadido continuamente y de la cual el catalizador es removido continuamente. Un proceso de craqueo particularmente efectivo puede ser realizado cuando el catalizador es usado para obtener las ventajas inherentes realizadas en la técnica de lecho movable a la que se hace referencia como el proceso de craqueo catalítico Termofor.

Ejemplo 1

273561



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 aluminosilicato 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 1

Datos de Craqueo

	Conversion, Vol. %	60.9
	Vel. Esp. Liq. Horaria	16
	Gas., 10 Pres. Vap. Reid, Vol. %	54.6
	Exceso C ₄ 's, Vol. %	9.5
20	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

Ventaja Δ

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

273561



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. Líq. Horaria	16
Gasol. 10 Pres. Vap. Reid, Vol. %	51.7
C ₄ 's Exceso, Vol. %	11.2
C ₅ + Gasolina, Vol. %	49.2
C ₄ 's Total, Vol. %	13.7
Gas Sêco, Peso %	6.4
Coque, Peso %	3.0
H ₂ , Peso %	0.03

15

Ventaja

Gasol. 10 Pres. Vap. Reid, Vol. %	+ 6.5
C ₄ 's Exceso, Vol. %	- 2.8
C ₅ + Gasolina, Vol. %	+ 6.2
C ₄ 's Total, Vol. %	- 2.5
Gas Sêco, Peso %	- 1.3
Coque, Peso %	- 1.7

20

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 solución acuosa consistente de 5% por peso

25

273581



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 efluente, secado y luego tratado durante 24 horas a 649° C. con vapor a 2 kgs./cm.² 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 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 c.c. de una solución conteniendo 4% por 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 la noche a 88° C., nodulizado, retriturado hasta tener un tamaño de partículas de menos que 12 retículos y calcinado en aire durante tres horas a 482° C. El producto resultante fué empleado como un catalizador para el craqueo de decano a una concentración de

273561



catalizador de 3.3 c.c., 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.

5

Ejemplo 5

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

BA-7043-44-46-47-57
REB:cp
1/4/62

N O T A

273,561



273561

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de Patente estadounidense Serial N^o 161,243, depositada el 21 de Diciembre de 1961, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

1.- Un procedimiento para la conversión catalítica de hidrocarburos, en particular para craquear aceites hidrocarbúricos, caracterizado por comprender, el poner en contacto dicho aceite bajo condiciones de craqueo, con partículas discretas de una composición catalizadora que consta de 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 consisten 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 de metales seleccionados del Grupo IB al Grupo VIII de la Tabla Periódica.

2.- Un procedimiento, para craquear aceites hidrocarbúricos, caracterizado por comprender, el poner en contacto dicho aceite, bajo condiciones de craqueo, con partículas discretas de una composición catalizadora que consta de un gel

273581



óxido inorgánico con un aluminosilicato que contiene 1.0 equivalentes por átomo gramo de aluminio, de iones positivos que consisten 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 de metales seleccionados del Grupo IB al Grupo VIII de la Tabla Periódica.

3.- Un procedimiento, según la reivindicación 2, en el cual las partículas discretas de composición catalizadora constan de un gel óxido inorgánico con un aluminosilicato que contiene desde 0.8 a 1.0 de iones de valencia positiva que consisten en desde 0.01 a 0.99 equivalentes de ión de hidrógeno por átomo gramo de aluminio y desde 0.99 a 0.0.1 equivalentes, por átomo gramo de aluminio, de cationes de metales terrosos raros.

4.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el cual las partículas discretas de composición catalizadora constan de un gel óxido inorgánico con un aluminosilicato que contiene desde 0.8 a 1.0 equivalentes, por átomo gramo de aluminio, de iones de valencia positiva que consisten en iones de hidrógeno y cationes de metales terrosos raros, en los cuales los cationes de metales terrosos raros comprenden desde un 40 a un 85% de los equivalentes totales de iones de valencia positiva.

273561



5.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el cual las partículas discretas de composición catalizadora constan de un gel óxido inorgánico con un aluminosilicato que contiene desde 0.8 a 1.0 equivalentes de iones de valencia positiva por átomo gramo de aluminio, que consisten en iones de hidrógeno y cationes de metales terrosos raros en los cuales los cationes de metales terrosos raros comprenden de un 50 a un 75% de los equivalentes totales de iones de valencia positiva.

6.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el cual las partículas discretas de composición catalizadora constan de un gel óxido inorgánico con un aluminosilicato que contiene desde 0.8 a 1.0 equivalentes de iones de valencia positiva que consisten en iones de hidrógeno y cationes de metales terrosos raros que comprenden de un 75 a un 85% de los equivalentes totales de iones de valencia positiva.

7.- Un procedimiento para la conversión catalítica de hidrocarburos.

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

Madrid, a 11 de Enero de 1962.

SOCONY MOBIL OIL COMPANY, INC.

P. a.

JANNE ISEERN MARALLIN
C.F.