

286242

20 APR



PATENTE DE INVENCION

287242

U.S. Seria No. 122.089

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para el hidrocracking de corrientes de hidrocarburos".

Solicitante:

ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, entidad norteamericana, residente en Elizabeth, New - Jersey, EE. UU. de A.

Este invento se refiere al hidrocracking catalítico de hidrocarburos. Se relaciona, más especialmente, con un procedimiento en el que los hidrocarburos se someten a cracking en presencia de hidrógeno y de un tamiz o lecho mo



- lecular de zeolita cristalina, de grandes poros uniformes, de 6 a 15 unidades Angstrom de abertura, constituido o impregnado con, o que sostiene un metal o compuesto metálico del grupo del platino. Más especialmente aún este invento se refiere al cracking de hidrocarburos en presencia de hidrógeno y de un tamiz o lecho molecular que sostiene, o está constituido por un metal o compuesto del grupo del platino, tal como platino, paladio, rhodio, rutenio, iridio, o similar, en el que el contenido de metal alcalino del soporte de zeolita es inferior al 10 % en peso del soporte, calculado al estado de óxido alcalino.
- 5.
- 10.
15. El cracking de los hidrocarburos en presencia de hidrógeno, es una operación bien conocida en la refinación de petróleo, y se han utilizado muchos catalizadores sugeridos para este objeto. En general, se encuentra su grado máximo de utilidad en el cracking de hidrocarburos de punto de ebullición del orden de los gas oil y de las naftas pesadas, aunque puede utilizarse para la valoración, por conversión en gas oil y gasolina, de productos brutos tales como gasoil y materiales de partida de punto de ebullición más elevado todavía. En general, el hidrocracking puede aplicarse a naftas, gasoil, aceites minerales "imperfectamente trabajados" y materiales de operaciones de cracking convencionales, de punto de ebullición en general del
- 20.
- 25.
- 30.



- orden del gasoil, e hidrocarburos aromáticos al-
kílicos en general, así como a naftas y gasoil -
brutos y densos de destilación directa. El proce-
dimiento es también interesante en la hidrodesal-
kilación de fracciones alquílicas aromáticos de -
punto de ebullición inferior, y de productos arq-
máticos, completamente desalkilados.
- 5.
- El procedimiento verdadero de hidro- -
cracking, consiste en hacer pasar el material de
partida, en mezcla con hidrógeno, sobre el cata-
lizador, si se utiliza un lecho fijo de catali-
zador, o el contacto con un lecho móvil o un le-
cho de sólidos fluilizados de catalizador, a tem-
peraturas, ritmos de alimentación, presiones, -
etc. adecuadas, para llevar a cabo una conver- -
sión apreciable del material de partida en mate-
riales de punto de ebullición inferior, tales -
como gasolina. Simultáneamente, el nitrógeno or-
gánico y los componentes a base de azufre, pre- -
sentes en el material de partida, se convierten
en alto grado apreciable, se hallan reguladas -
por la naturaleza del producto de partida, la ac-
tividad del catalizador, y la naturaleza del pro-
ducto final deseado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Los catalizadores de la técnica ante- -
rior, empleados en este procedimiento, no han re-
sultado completamente satisfactorios por varias
razones. Algunos de ellos, se han comprobado que
son muy sensibles a la presencia de las impure- -
zas del producto bruto, especialmente al nitró- -
- 30.



- geno orgánico. Estos catalizadores comprenden - los metales, los óxidos y sulfuros de los metales del grupo del hierro. Estos catalizadores, requieren la frecuente regeneración o la conservación de condiciones de reacción que no conducen a rendimientos elevados del producto deseable. Otros catalizadores, tales como los metales nobles obtenidos en catalizadores de fisuración, amorfos y convencionales, tales como sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-alúmina-magnesia, sílice-alúmina-magnesia y similares, no han demostrado una actividad tan elevada como es conveniente, y requieren también la regeneración más a menudo de lo que es conveniente. Muchos catalizadores relativamente elevadas, lo cual es costoso, así como la exigencia de la purificación del material de partida.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Constituye el principal objeto de este invento, el proporcionar catalizadores eficientes y selectivos, para el hidrocracking de materiales hidrocarbureados de partida, con objeto de obtener hidrocarburos de punto de ebullición inferior, gasolina y/o fueloil en rendimientos excelentes. Un objeto específico de este invento - consiste en proporcionar un procedimiento y un catalizador para el hidrocracking de una gran variedad de productos hidrocarbureados de partida - que incluyan productos completamente crudos así como fracciones destiladas y residuales, en presencia de hidrógeno y de un tamiz o lecho molecu



lar de zeolita cristalina, de grandes poros y -
descationizada, que sostenga, o se halle impreg-
nada o esté constituida con un metal o compues-
to de las series del platino y el paladio.

5. Otros objetos y ventajas diferentes,
de este invento, aparecerán más claramente en -
la especificación detallada y en las reivindicaciones
siguientes.

Las condiciones de hidrocracking, em-
10. pleadas en relación con el catalizador más deta-
lladamente descrito a continuación, implican -
preferentemente el hacer pasar el producto de -
partida sobre una capa o lecho fijo de cataliza-
dor a una temperatura comprendida entre 288 y -
15. 538°C, a presiones manométricas variables entre
0 y 140 Kg/cm²., con preferencia entre 14 y 84
kg/cm²., y velocidades espaciales variables en-
tre 0,6 y 10 pesos de producto bruto por peso -
de catalizador por hora. Las corrientes preferi-
20. das de hidrógeno pueden variar entre 750 y 25,000
SCF por barril de producto de partida hidrocar-
burado. Debe tenerse presente que es también -
posible utilizar una capa o lecho móvil, una -
pasta o una capa o lecho fluilizado de cataliza-
25. dor.

De acuerdo con este invento, se emplea,
como catalizador principal de hidrofisuración, -
una composición que comprende un metal o compues-
to del grupo del platino, depositado sobre, en -
30. combinación con, o incorporado en una red de sí-

280242



lice cristalina-alúmina aniónica, que tengan po-
ros de abertura de tamaño uniforme comprendida
entre 6 y 15 unidades Angstrom, aproximadamen-
te.

5. El tamaño uniforme de las aberturas -
de los poros del soporte del catalizador, es -
una característica crítica del catalizador de -
este invento. Por ejemplo, el llamado tamiz mo-
lecular cristalino tipo Linde 4A tiene poros de
10. una abertura de alrededor de 4 unidades Angs-
trom, mientras que su homólogo cálcico de cam-
bio de bases, tiene poros de una abertura de 5
unidades Angstrom, aproximadamente. Estas aber-
turas no son suficientemente grandes para permi
15. tir el ingreso y la salida de las parafinas y -
olefinas de cadena ramificada o de los compues-
tos de cadena cerrada que existan en una corrien-
te de introducción de hidrocarburos. La natura-
leza cristalina del catalizador es importante, -
20. dado que la estructura cristalina especial con-
trolará en tal caso la uniformidad de las abertu-
ras de los poros, y de este modo distinguirá -
uno de otro los materiales zeolíticos cristali-
no y no cristalinos, y también de los cataliza-
dores amorfos sílice-gel de alúmina, y de las -
25. alúminas.

30. En una zeolita cristalina alúmino-sili-
cato, la verdadera estructura comprende una red
aniónica con cationes entremezclados para permi
tir la neutralidad eléctrica. Estos cationes, -

286242



- en la preparación general, están constituidos -
por sodio. En la estructura, la cantidad de so-
dio presente tiene el mismo contenido de átomos
que el aluminio, dado que por ser trivalente el
5. átomo de aluminio necesita una carga adicional
para hallarse presente a fin de compensar su de-
ficiencia en relación con la tetravalencia de -
los átomos de silicio. Así, para los fines de -
este invento, el soporte de catalizador se deri-
va de un tamiz molecular de una composición an-
hidra nominal de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ en la que el
10. tamaño de las aberturas de los poros del material
cristalino es del orden de 6 a 15 unidades Angs-
trom. En realidad, para un buen soporte destina-
do al proceso de hidrocracking, el contenido de
15. sosa es demasiado elevado, pero puede reducirse
a un nivel aceptable, por cambio de bases, con -
un cation más aceptable tal como amonio o iones
de hidrógeno. Esto no excluye el empleo de otros
20. cationes metálicos en esta operación de cambio -
de bases, que podrían servir como agentes catalí-
ticos por sus propias condiciones, así como para
mejorar las propiedades de los cristales alúmino-
silicato como soporte.
25. Los tamices o redes alúmino-silicatos
moleculares, tipo cristalino, caracterizados por
poros de 6 a 15 unidades Angstrom de abertura, -
pueden prepararse con relaciones molares de $\text{SiO}_2 /$
 Al_2O_3 del orden de 2.2/1 a 6.0/1 y superiores. -
30. Las relaciones molares $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ superiores a -



- 3/1 y con preferencia del orden de 4,5/1 a 6,0/1, son especialmente convenientes. Estos materiales son similares en sus (1) propiedades de adsorción, (2) extensiones superficiales y volúmenes de los poros, (3) figuras de difracción por rayos X, y (4) aberturas de los poros. Por ejemplo, la red o tamiz molecular denominada por Linde Co., 13X, comprende una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nominal de 2,7 aproximadamente. Se ha preparado una zeolita que tiene aberturas análogas de los poros y figuras de difracción similares, pero con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tan reducida como 2.2. Por otra parte, la faujasita, mineral natural, tiene la misma estructura y otras propiedades físicas que el material 13X, pero tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5/1 aproximadamente. Así, pueden construirse redes o tamices de un tamaño de poros comprendido entre 6 y 15 unidades Angstrom, dotados de relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del orden de 2,2 a 5,1, o superiores, prefiriéndose especialmente para usarse en este invento, relaciones molares por encima de 3/1.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La red o tamiz molecular de grandes poros, de una abertura de 6 a 15 unidades Angstrom y relaciones variables sílice/alúmina, puede prepararse de un modo bien conocido en la técnica. El principio en que se funda es el tener las cantidades y relaciones adecuadas de sílice, alúmina e hidróxido sódico. Estos procedimientos se describen completamente en la patente y en la literatura.
- 25.
- 30.

25 ABR



- tura técnica. El tratamiento de un ácido permutítico con silicato sódico, da lugar a un tamiz de grandes poros de una relación sílica/alúmina de 4,5 a 1. La faujasita, tamiz molecular natural, de aberturas de poros de la naturaleza descrita y figuras de difracción por rayos X análogas, tiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5 a 1 - aproximadamente. Así, en general, los tamices o redes de grandes poros pueden prepararse hallándose presentes en la mezcla de reacción Al_2O_3 - en estado de aluminato sódico, sol de alúmina y similares; SiO_2 en forma de silicato sódico y/o gel del sílice y/o sol de sílice; y un hidróxido alcalino, bien libre y/o en combinación con los componentes anteriores. Debe ejercerse un control cuidadoso con respecto al pH, la concentración del ion sodio en la mezcla, y el período de cristalización, todo ello de modo conocido en esencia.
- 20: Estas redes o tamices de grandes poros son los soportes empleados de acuerdo con este invento, después de haberse disminuido el contenido de sodio, por cambio de gases.
- Para obtener un catalizador adecuado para el máximo hidrocracking, la mayoría y en algunos casos prácticamente la totalidad del sodio se elimina de la red por una operación de cambio de bases. Un medio para conseguirlo consiste en hacer reaccionar la red de sodio con iones amonio; por calcinación, permanece la for
5. 10. 15. 25. 30.

23 ABR



ma descationizada o "hidrógeno" del tamiz o red.

La presencia de algo de sodio, hasta el 10%, calcinado al estado de Na_2O , puede ser beneficiosa; más de esta proporción dá lugar a la formación

5. de un gas seco y al depósito de cok. El contenido de sosa del soporte del tamiz o red de este invento, es del orden de 0,5 a 10%, con preferencia, inferior al 8,5%.

10. La etapa en la que la forma "hidrógeno" o la forma NH_4 de la red se combina con el metal doble, puede ser de la naturaleza de una impregnación húmeda, o una reacción de intervalo de bases. así, una sal de platino o paladio o un complejo de amonio y estos elementos, por ejemplo, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, cloroplatino amónico y otros muchos puede utilizarse. La sal de paladio tal como PdCl_2 puede usarse también, bien para la impregnación o para el intercambio de bases. La cantidad de metal catalítico en el catalizador terminado, es corrientemente de entre 0,01 y 5 % del peso aproximadamente, con preferencia de 0,1 a 2 %.

25. El catalizador de este invento puede someterse a muchas variaciones sin separarse del espíritu del mismo. Aunque encuentra su máxima utilidad cuando un átomo de hidrógeno sustituye la masa de átomos de sodio en el alumino-silicato sódico primitivo, en determinadas circunstancias, puede ser conveniente sustituir el sodio por otros elementos tales como cobalto, níquel,
- 30.



cinc, magnesio, calcio, cadmio, cobre y bario, y emplear las composiciones cristalinas resultantes como un soporte para los metales del grupo del platino. Estos materiales sirven, no solamente como soporte para el catalizador de metal del grupo del platino, sino que poseen además actividad catalítica por su propia esencia. Así, estos catalizadores pueden desempeñar un doble papel para las reacciones de conversión de hidrocarburos específicos. Las otras modificaciones metálicas del adsorbente, pueden comunicar mayor restabilidad térmica al compuesto catalizador de metal noble.

5.

10.

15.

20.

25.

Análogamente, pueden prepararse alúmino-silicatos de hidrógeno, aunque más laboriosamente, lavando exhaustivamente con agua el alúmino-silicato alcalino de sodio, con cantidades copiosas de ácido diluido, tal como clorhídrico, acético, sulfúrico y similares. El ácido de lavado ha de estar tan diluido que tenga un pH superior a 3,8 aproximadamente y, con preferencia, un pH superior a 4,5, aproximadamente. De este modo, se conserva la estructura primitiva del alúmino-silicato. Un pH de valor inferior, puede destruir la estructura.

El procedimiento de este invento puede aclararse más completamente por los ejemplos siguientes, que sin embargo, no tratan de limitar el alcance.

30.

EJEMPLO 1

286242

2 APR



5. Este ejemplo describe la preparación de un catalizador típico empleado en el procedimiento de este invento. En este ejemplo, la relación sílice/alúmina del soporte del catalizador es de 2,5 a 1.

10. Este ejemplo describe la preparación de un adsorbente alúmino-silicato cristalino, de aberturas uniformes de los poros, de gran tamaño, suficiente para adsorber hidrocarburos de cadenas ramificadas, aromáticos y naftenos. A la temperatura ambiente se disuelven en 1.305 de H₂O, 435 g. de metasilicato sódico granular (Na₂O.SiO₂.5H₂O) que contienen aproximadamente 29,1% de Na₂O y 28,7 % de SiO₂. Mientras la solución de silicato de sodio tenía una relación molar Na₂O/SiO₂ de aproximadamente 0,98/1, la composición relativa aproximada de la pasta compuesta era de 5,4 Na₂O. Al₂O₃. 4 SiO₂.

20. La mezcla se sumerge en caliente a 82°C - 99°C, durante 10 días. Después de enfriar la pasta cristalina, se filtra, se lava con agua y se seca al horno a 135°C. Los cristales se calcinan durante 4 horas a 454°C y se examinan para averiguar su capacidad de adsorción.

25. Una mezcla pesada de estos cristales, se coloca en un matraz evacuado que se mantiene a 99°C, el punto de ebullición del n-heptano. Se añaden incrementos sucesivos de n-heptano, hasta que la presión interna en el sistema alcanza los 500 mm. de mercurio. Se comprueba que la ca

286242



5. capacidad del adsorbente en este caso es de 0,20 cc de n-heptano (en líquido) por gramo de adsorbente. Cuando el adsorbido es tolueno, la capacidad se mide en 0,23 cc de tolueno (como líquido) por gramo de adsorbente.

Un análisis químico del adsorbente - cristalino, acusa 47,8% de SiO_2 , 20,2% de Na_2O y 32% de Al_2O_3 . Esto corresponde a una composición molecular aproximada de $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2$.

10. EJEMPLO 2

Como antes se ha indicado, la relación sílice/alúmina del producto cristalino final es, en parte por lo menos, una función de la relación de concentración de estos elementos en la solución. Con preferencia, las cantidades de sílica y aluminato en soluciones empleadas, son tales que la relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la mezcla final sea del orden de 2/1 a 10/1. En este ejemplo, se describe la preparación de una red o tamiz de poros grandes, en la que la relación sílice/alúmina es de 3,3 a 1.

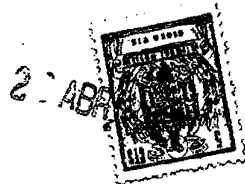
20. En 1.128 ml. de agua contenidos en un recipiente de 4 litros de capacidad, se disuelven 564 g. de metasilicato sódico granular -
25. ($\text{NaO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) que contengan aproximadamente 29,1% de Na_2O y 28,7% de SiO_2 . Mientras se agita rápidamente la solución, a la temperatura ambiente, se añaden 138 g. de una solución de -
30. aluminato sódico que comprenda 20% de Al_2O_3 y tenga una composición de sólidos de $3 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3$. Cuando se ha terminado la adición de -



5. la solución de aluminato, se continúa la agitación durante 5 minutos, y luego se agregan 1.000 ml. de agua adicional, para diluir la pasta y facilitar la agitación. La composición relativa de la pasta es, aproximadamente, $11,3 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ SiO}_2$.

10. La pasta se sumerge en caliente a temperaturas del orden de 85 a 88°C utilizando un condensador de reflujo para retener el contenido líquido durante 190 horas. El producto se enfría, se filtra con aspiración, se lava con alrededor de 1 litro de agua y se seca en un horno a 135°C. La figura de difracción por rayos X de este material era análoga a la del material convencional 13S descrito en el ejemplo 1, y al mineral faujasita. Un análisis químico del material revela que contiene 55,5% de SiO_2 , 28,9% de Al_2O_3 , y 15,6% de Na_2O que corresponde a una composición molecular aproximada de $0,9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3 \text{ SiO}_2$.

15. El material cristalino después de calcinarse a 454°C durante 4 horas, se pesa y se examina en relación con su capacidad de adsorción por el método descrito en el ejemplo 1. Cuando el adsorbido es n-heptano, la capacidad del material es 0,24 cc de n-heptano (en líquido) por gramo. Cuando el adsorbido es tolueno, la capacidad se mide en 27 cc de tolueno (en líquido) por gramo. Cuando el adsorbido es 2-metil pentano, la capacidad se mide en 0,27 cc de 2-metil pentano (en líquido) por gramo de adsorbente.



EJEMPLO 3

286242

- En un recipiente que contenga un litro de agua se añaden, con agitación, 500 g. de aluminato-silicato de sodio preparado como se describe -
5. en el ejemplo 1, y en forma de fragmentos de extrusión de 1,6 mm. de diámetro. En un recipiente separado, se disuelven 454 g. de NH_4Cl en 1500 ml. de agua, se añaden 250 ml. de NH_4OH (28 % de NH_3). Esta solución mezclada se añade
10. a la pasta acuosa de las redes o tamices, y el compuesto se agita intermitentemente durante un período de 3 horas. El líquido se retira por decantación y el material sólido que permanece, se lava dos veces con 500 ml. de agua. -
15. La etapa de intercambio de iones, se repite dos veces con soluciones nuevas de $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$ cada vez. El material lavado, se seca en un horno a 104°C . Los gránulos se colocan luego en un horno de mufla y se calientan a 204°C durante 2 horas. A continuación se eleva la temperatura a 288°C , durante 4 horas. Durante este período de caldeo se desprende una cantidad considerable de amoníaco. La temperatura se eleva finalmente a 343°C y se mantiene durante
25. 2 horas. Un análisis químico acusa 6,5% de Na_2O , 53,3% de SiO_2 , y 39,5% de Al_2O_3 , correspondientes a una composición molecular de $0,25 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,3 \text{ SiO}_2$, aproximadamente. El material calcinado comprende el anhídrido del hidrógeno
30. o de la forma descationizada del aluminosilica-



to.

Combinan 286 g. de la forma H del alu-
mino-silicato con 1% de platino por contacto de
aquella con 180 ml. de una solución que contenga
5. 2,86 g. de platino en forma de una sal soluble -
de este metal. Este catalizador, que comprende -
1% de platino en la forma H de la red molecular,
se seca a 104°C y se denomina catalizador "A" en
los ejemplos siguientes.

10. EJEMPLO 4

Se mezclan un litro de agua y 400 g. del alumin-
silicato sódico preparado como se describe en el
ejemplo 1 y en forma de nódulos o fragmentos de -
1,6 mm. de diámetro. En un recipiente separado, -
15... se disuelven 454 g. de cloruro de cobalto -
($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en 3.900 ml. de una solución de hi-
dróxido amónico al 6,5%, a través de la cual se -
hace barbotar aire mientras se forma el complejo
de cloruro de cobalto amina.

20. Se añade 1300 cc de la solución de co-
balto a la pasta acuosa de la red, y se agita in-
termitentemente durante 90 minutos. El líquido se
decanta y los fragmentos se lavan dos veces con -
500 ml. de agua. Esta fase de intercambio de io-
25. nes, se repite dos veces con 1.300 m. de la solu-
ción nueva de cobalto-amina, y en cada tratamien-
to se utiliza un litro de agua. El material lava-
do se seca finalmente en horno a 104°C. Los frag-
mentos se calientan luego durante 2 horas a 204°C
30. y luego durante 4 horas a 288°C, para descomponer



el complejo de amina. Finalmente los fragmentos se calientan a 454°C durante 16 horas. Los fragmentos resultantes contienen en este caso, principalmente, la forma cobalto del aluminosilicato cristalino.

5.

Se ponen en contacto 445 g. del aluminosilicato de cobalto, con 450 cc de una solución que contenga 4,5 g. de platino en forma de sal soluble de este metal. Después de sumergirse durante 30 minutos, el compuesto se coloca en un horno a 104°C y se seca lentamente para permitir la mejor penetración de las redes o tamices por los iones que contienen platino.

10.

15.

Este catalizador contiene 1% de platino en la forma de cobalto del tamiz o red molecular de aluminosilicato, y se denomina catalizador "B" en los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 5

20.

La actividad de hidrofisuración del catalizador "A" se evaluó a 343°C y a la presión atmosférica, utilizando un suministro de n-heptano. El material líquido introducido penetraba a razón de 1,3 V/V/hora y se añadía hidrógeno a razón de 27 moles por mol de n-heptano. La operación se realizaba en un lecho fijo de catalizador. En estas condiciones se fisuró o craquizó el 17,3% del material alimentado, para pasarlo a la forma de hidrocarburos de peso molecular inferior. Los productos craquizados ó pirolizados comprendían al rededor de 26% del total de C₄, y 61% del total

25.

30.



de C_5 , como componentes principales.

EJEMPLO 6

La actividad de hidrofisuración del catalizador "A", se evaluó además a $454^{\circ}C$ y a la presión -
5. atmosférica, utilizando una corriente de entrada de metilciclohexano. El ritmo de la alimentación líquida, era de 0,8 V/V/hora, y se añadió hidrógeno a razón de 27 moles por mol de metilciclohexano. En la operación se utilizó un le-
10. cho fijo de catalizador. En estas condiciones, se craquizó el 39,6% del producto introducido, a la forma de C_6 y de hidrocarburos más ligeros. Constituía la parte principal entre estos productos craquizados, el 26% del total, en forma de C_4 , y el 48% del total en forma de C_6 acíclico.
15.

EJEMPLO 7

La actividad de hidrofisuración del catalizador "A" se evaluó además a $491^{\circ}C$ utilizando un producto de entrada en forma de nafta natural pesa
20. da, que tenía un punto de ebullición comprendido entre 93 y $166^{\circ}C$, una gravedad de 55 grados API, y un punto de anilina de $47,8^{\circ}C$. La nafta contenía 15 volúmenes % de aromáticos, 44 volúmenes % de parafinas, 41 volúmenes % de naftenos y 40 partes por millón de azufre. La nafta se in-
25. troducía sobre un lecho fijo de catalizador "A" a una presión manométrica de 14 Kg/cm^2 . utilizando $72,8 \text{ m}^3$. de hidrógeno añadido por barril de nafta introducida, a un ritmo de introducción
30. de 4 peso/hora/peso. El período de tratamiento -



fué de 4 horas. En esta operación, el 10,1% de -
la nafta se convirtió en productos que contenían
5 átomos de carbono o menos. Estos productos cra-
quizados, contenían el 64% de C_3 y el 16% de C_4 .
5. El número de octano del producto Nafta $C_6 +$ se -
mejoró.

EJEMPLO 8

La actividad de hidrofisuración del catalizador
"B", se evaluó a 491°C en un lecho fijo de traba-
10. jo, utilizando nafta natural pesada. Esta nafta
se describe en el ejemplo 7. La nafta se introdu-
cía a razón de 4 peso/hora/peso, con 72,8 m3. de
hidrógeno añadido por barril. La presión era de
14 Kg/m3. manométrica, y el período del procedi-
15. miento fué de 4 horas. En esta operación, el -
18,1 % de la nafta se convirtió en productos que
tenían 5 átomos de carbono o menos. Entre estos
productos craquizados, los principales eran el -
metano, 28%; C_3 , 33%; y C_4 , 28%. El número de in-
20. vestigación de octano (claro) de la nafta restan-
te $C_6 +$, aumentó de 58 a 88 a consecuencia del -
tratamiento catalítico.

EJEMPLO 9

Una mezcla de aluminato sódico, hidróxido sódico
25. y sol de sílice se sometió a reflujo a unos 99°C,
en una proporción y durante un período adecuado
para obtener redes o tamices cristalinos de rela-
ciones SiO_2/Al_2O_3 de 4 a 5,5 aproximadamente. La
red o tamiz de sodio se sometió luego al intercam-
30. bio de iones con soluciones NH_4OH-NH_4Cl para obte-

286242



- ner un material que tenía menos del 10% de sosa y, con preferencia menos del 4%, aproximadamente. El grado de intercambio de bases se controla fácilmente regulando el tiempo de contacto y el número de cambio. El tamiz o red resultante puede calcinarse a continuación para descomponer el compuesto de amonio, hacerse reaccionar luego con una sal de platino o paladio tal como PdCl_2 , amoniacal, secarse, transformarse en nódulos pequeños y recalcinarse, o bien la red de amonio puede tratarse (o hacerse reaccionar) directamente con una solución de sal de platino o de paladio amoniacal, para llevar a cabo el intercambio de bases, filtrarse, secarse, nodulizarse y luego calentarse lentamente, calcinándose por fin a $343-482^\circ\text{C}$ para formar el tipo llamado descationizado de red o tamiz, que contiene el agente catalítico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Un tamiz que tenía una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de alrededor de 5 y que contenía 0,5% en peso de paladio, se ensayó en cuanto a su actividad de hidrofisuración, con distintos hidrocarburos de entrada.
- 20.

EJEMPLO 10

- En el ejemplo siguiente, se compara la actividad de hidrofisuración de un tamiz molecular de poros amplios, con un contenido de paladio descationizado, con la actividad hidrofisuradora del catalizador convencional de sulfuro de níquel en un gel amorfo de sílice-alúmina. Los ensayos se realizaron en una planta piloto y los datos siguen
- 25.
- 30.

280242



tes resumen los resultados después de 12 semanas de trabajo.

Alimentación Producto de circulación ligero, catalítico.

5. Tamiz molecular, Pd $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -
radio de poros gran $-\text{SiO}_2$
des.

Catalizador

10.	Presión manométrica kg/cm ² .	105	800	105
	V/V/hora	1,0	1,3	0,5
	Temperatura °C	338	371	360
	Conversión, %	60	60	40

15.	Ritmo desactivación catalizador, °F/día	0,3	0,4	1
-----	---	-----	-----	---

El material de circulación bruto contenía alrededor de 50 partes por millón de compuestos de nitrógeno orgánico, y el catalizador de níquel se desactiva rápidamente a temperaturas superiores a 371°C. Así, el catalizador de níquel tendría una duración de alrededor de un mes en las condiciones anteriores. Por otra parte a 105 kg/cm². el catalizador de paladio no resultaba afectado por la temperatura hasta 399°C, indicando así una duración de catalizador de un año por lo menos en estas condiciones, antes de precisarse la regeneración. Además, estos datos indican que el tamiz catalizador de paladio puede emplearse en condiciones apreciablemente menos severas -



286242

de temperatura y presión que el catalizador de níquel sin pérdida de actividad.

EJEMPLO 11

Como anteriormente se indicó, una de las grandes

- 5. ventajas del catalizador de paladio sobre el catalizador del sulfuro de níquel sobre gel de sílice-alúmina es la presión más reducida necesaria. Esta ventaja se acusa claramente en la comparación siguiente de dos catalizadores que utilizan aceite ligero catalizador de circulación, hidrodepurado, con un contenido aproximado de 2 partes por millón de nitrógeno.
- 10.

Catalizador	Paladio en tamiz molecular desca- tionizado (poros grandes)			Catalizador de craquiza ción SiO ₂ - Al ₂ O ₃ sulfu ro de níquel	
	105	56	35	105	56
Presiónmanométrica kg/cm ² .	105	56	35	105	56
V/V/hora	2,5	1,3	1,0	1,3	0,4
Temperatura °C	324	341	391	304	399
Conversión, %	60	60	60	60	50
Ritmo desactivación °F/día	0	0,1	-	0	8

- 25. La operación a 56 kg/cm². con catalizador de paladio, se prolongó durante un periodo de 39 días, u 87 días equivalentes a 1,0 V/V/hora. - Durante este período de trabajo, la temperatura precisa para una conversión del 60% a 1 V/V/hora
- 30. no aumentó más de 5,56°C.

20 ABR



286242

EJEMPLO 12

5. El catalizador de paladio parece atractivo para reducir gasolina de grado elevado para motores, en comparación con el catalizador de sulfuro de níquel para la hidrofisuración; el catalizador de paladio es más selectivo para los productos ligeros y produce nafta de calidad más elevada. Basándose en los rendimientos de nafta y en las condiciones de octano, el catalizador de pala--

10. dio parece especialmente interesante para obtener gasolinas para motor de grado superior.

Alimentación	Aceite bruto de circulación	
Catalizador	Sulfuro de níquel	Paladio
Temperatura, °C	354-399	377

15. Presión manométrica, Kg/cm². 105

Conversion, % 60

Distribución de productos

20.	C ₃ , peso %	3	4
	C ₄ , volumen %	6	13
	C ₅ /191°C, vol. %	53	53
	C ₅ /221°C, vol. %	69	61

Calidad de los productos

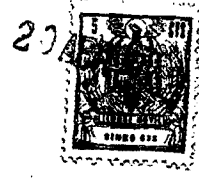
RON+3 cc TEL

25.	C ₅ /191°C	93	97
	C ₅ /221°C	94	97

MON+3 cc TEL

30.	C ₅ /191°C	88	90
	C ₅ /221°C	87	90

286242



EJEMPLO 13

A causa del elevado contenido de nitrógeno de algunos productos de introducción, ha sido extremadamente difícil hidrofisurarlos. Los compuestos de nitrógeno se ha comprobado que disminuyen la actividad de muchos catalizadores de hidrofisuración, en grado elevado; la compensación de esto, aumentando la temperatura, aumenta generalmente el ritmo de desactivación del catalizador, en grado tal que dicho catalizador no puede utilizarse satisfactoriamente en un procedimiento continuo, sin regeneración a intervalos excesivamente frecuentes. Sin embargo, el catalizador de este invento, se ha mostrado más resistente a los efectos de la deterioración por los compuestos de nitrógeno. Con un gasoil obtenido por coquización de un residuo de material de petróleo, y que contenía mucho más nitrógeno que el material catalítico de circulación utilizado en los ejemplos anteriores, el catalizador de paladio dió una conversión del 25% a 0,5 V/V/hora, a 105 kg/cm². de presión manométrica y a una temperatura de unos 427°C. En estas condiciones, el tipo convencional de catalizador de hidrofisuración (tal como sulfuro de níquel sobre catalizador de hidrofisuración de sílice-alúmina) quedaría casi inmediatamente desactivado por completo. El catalizador de este invento, sin embargo, conservó su actividad por lo menos durante 6 días, tiempo de duración del ensayo.



Gas-oil de coquiza- Aceite ligero
ción. catalítico de
circulación.

	Puntos de ebu-		
5.	llición °C	232-454	204-321
	°API	20.2	29.3
	Nitrógeno, parte		
	tes por millón.	1340	50
	Azufre, peso %	1,07	0,38

10. EJEMPLO 14

Para determinar si las propiedades excepcionales de hidrofisuración del catalizador de este invento se debían a la combinación de un metal noble en un óxido activado mezclado del catalizador de craquización, ó si era debido a la naturaleza del soporte, se realizó una comparación de la actividad del catalizador de este invento con un catalizador de paladio sostenido en un catalizador de craquilación convencional tipo gel, sílice-alúmina. Los datos que figuran a continuación muestran la acusada superioridad del catalizador de red molecular cristalina de poros amplios, mezclado con paladio.

15.

20.



280242

Catalizador Tamiz paladio molecular (poros grandes, descationizado)

Composición 0,5% paladio

Condiciones de operación

(1)

	<u>a</u>	<u>a</u>	<u>a</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>b</u>
5. Alimentación						
Temperatura °C		324	308	312	311	312
Presión manométrica kg/cm2.	68,6	67,7	66,4	66,5	65,2	65,1
Ensayo, horas	1-	42-	66-	92-	116-	182
10.	38	62	85	110	182	206
Ritmo alimentación.	3.14	3.54	3,41	3,75	2,37	2,57
Ritmo gas (una pasada)						
15. SCFB	5,150	4,570	4,740	4,320	4,140	3,820
<u>Producto</u>						
Gravedad, °API	57,5	47,0	47,4	45,1	39,9	32,8
% D+L a 204°C	86	58	62	52	31	10
Conversión producto bruto.	90	66	73	65	33	15
20. Corregido para 3 V/horas/V	91	72	77	73	27	13

Catalizador Paladio sobre catalizador amorfo de crackización.

25.

Composición 0,5% paladio sobre 13% Al₂O₃. 87% SiO₂

Condiciones operación

(1)

	<u>a</u>	<u>a</u>	<u>a</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>b</u>
Alimentación						
Temperatura °C	-----600-----					
30. Presión manométrica kg/cm2.	70,8	70,2	69,9	70,2	68,7	70,5

20 ABO



286242

Ensayo, horas	1-	42-	68-	92-	116-	182-
	38	62	85	110	182	206

Ritmo alimenta-
ción.

5.	V/horas/V	2,64	2,41	3,19	3,41	1,70	2,27
----	-----------	------	------	------	------	------	------

Ritmo gas
(una pasada)

SCFB	5,200	5,720	4,310	4,040	4,900	3,680
------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Producto

10.	Gravedad, °API	41,2	40,8	39,4	38,9	33,6	30,9
-----	----------------	------	------	------	------	------	------

% D+L a 204°C	28	24	25	24	7	0
---------------	----	----	----	----	---	---

Conversión pro- ducto bruto.	32	25	41	43	8	0
---------------------------------	----	----	----	----	---	---

Corregido para

15.	3 V/horas/V	28	21	43	47	5	0
-----	-------------	----	----	----	----	---	---

(1) a. Aceite catalítico ligero de circulación, hidrod-
purado.

b. Aceite catalítico ligero de circulación, bruto.

280242



EJEMPLO 15

- La actividad hipofisuradora del tamiz o red de poros grandes mixto de paladio descationizado se evaluó en otra serie de ensayos, en los que se comparó su actividad de hidrodésalkilación con la de un catalizador más convencional de platino tratado con cloro, sobre alúmina. En este ejemplo, el producto introducido era una mezcla de etilo, enceno-rileno. Los resultados demuestran la elevada actividad hidrofisuradora-hidrodésalkiladora del catalizador, y sugieren su empleo para la preparación de benceno y naftaleno partiendo de materiales tales como naftas catalíticas, aceites de circulación y otros productos aromáticos ricos en alquilos aromáticos. Las condiciones típicas de hidrodésalkilación, comprenden temperaturas de 488 a 499°C, presiones manométricas de 14 a 20 kg/cm², relaciones H₂/hidrocarburos de alrededor de 5, y ritmos de introducción de 0,5 a 1 peso/hora/peso.
5. El catalizador se activó por un tratamiento de 3 horas con hidrógeno a una presión manométrica de 21 kg/cm². a 527°C.
- 10.
- 15.
- 20.

En el ejemplo específico, la temperatura era de 488°C, el ritmo de alimentación, de 0,5 peso/hora/peso, la presión parcial de hidrógeno, de 12,6 kg/cm². y la presión parcial del hidrocarburo de 2,52 kg/cm².

25.

280242



	Alimenta- ción peso %	Rendimien- tos tamiz Pd/H.	Peso % en alimen- tación 0,6 % Pt/Al ₂ O ₃
5. Benceno	0,6	24,3	2,2
Tolueno	0,6	25,3	5,5
Aromáticos C ₈ 99,4		26,4	88,3
Aromáticos C ₉ 0,0		0,0	0,0

10. El catalizador (Pd/descationizado en tamiz de poros grandes) proporcionó alrededor de 10 veces más benceno que el catalizador convencional platino/alúmina.

15. Aunque este invento encuentra su máximo grado de utilidad cuando el tamiz se descationiza, se comprenderá, como se ha indicado, que los beneficios resultados se obtienen también cuando el cation sodio, regularmente presente, se sustituye por otros cationes, incluyendo cationes de metales nobles. Así, un tamiz o red de calcio preparado por intercambio de base de un tamiz de sodio de poros grandes, con cloruro cálcico y luego combinado con sal de paladio y reducido, ha acusado una actividad hidrofisuradora muy notable. Los resultados obtenidos hidrofisurando con un tamiz de cobalto sostenida en platino han sido indicados en el ejemplo 8 anterior. Además, aunque existe una variación notable en la efectividad entre los tamices de poros grandes, en general, cuanto mayor es la relación SiO₂/Al₂O₃, tanto más elevada resulta la efectividad. Por otra parte, está comprendido en el alcance de este invento el sumi

20.

25.

30.



- nistrar fomentadores a los tamices sostenidos en metales nobles. Pueden incluir metales de transición, sus óxidos o sulfuros, y especialmente, los metales y compuestos de los grupos VB, VIB, VIIB y VIIIB, así como mezclas de los mismos.
- 5.
- La denominación "aberturas de poros" antes utilizada, se describe más completamente en "la estructura de los tamices sintéticos moleculares" por L. Broussard y D.P. Shoemaker, J.A.C.S. 82, 1960, 1041-51. Por medidas de la difracción con rayos X, se ha comprobado que los tamices de poros grandes sintéticos y de procedencia natural, independientemente de las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, tienen aberturas de poros o diámetros de poros del mismo orden de magnitud esencialmente, y suficientemente amplio para admitir las cadenas ramificadas y los hidrocarburos cíclicos más comunes.
- 10.
- 15.
- 20.
- El invento anterior, está sujeto a muchas modificaciones fáciles de comprender por los peritos en la materia. Se ha concedido especialmente la atención a la preparación de los distintos catalizadores en los que el metal del grupo del platino puede juntarse con la forma amonio del tamiz, y calcinarse luego. Además, es importante que la base o sostén del tamiz o red sea cristalina en el momento en que se une con el metal o compuesto del grupo del platino, con objeto de conseguir los beneficios
- 25.
- 30.

20 APR



los resultados de este invento; la retención -
de esta cristalinidad, no es necesaria en to--
dos los casos.

N O T A

5. Descrita suficientemente la natura-
leza del invento, así como la manera de reali-
zario en la práctica, debe hacerse constar que
las disposiciones anteriormente indicadas, son
susceptibles de modificaciones de detalle, en
10. cuanto no alteren su principio fundamental. -
También se hace constar que el invento corres-
ponde a una solicitud de patente presentada en
EE.UU. de América, acogiéndose, por lo tanto,-
a los beneficios que conceden los Convenios In-
15. ternacionales en vigor u siendo lo que consti-
tuye la esencia del referido invento y por lo
que se solicita Patente de Invención por 20 -
años, en España "PROCEDIMIENTO PARA EL HIDRO-
CRACKING DE CORRIENTE DE HIDROCARBUROS"; ca--
20. racterizandose por lo siguiente:
- 1º.- "Procedimiento para el hidro--
cracking de corrientes de hidrocarburos", pa-
ra obtener productos de punto de ebullición
inferior al de dichas corrientes de hidrocar-
25. buros, caracterizado por comprender el some-
ter los mencionados hidrocarburos a condicio-
nes de hidrocraeking en presencia de hidróge-
no añadido y de un catalizador del grupo del
platino combinado con un tamiz molecular -
30. cristalino de alúmini-silicato metal-zeolíti

280242



- co, de poros de aberturas uniformes y una relación molar sílice/alúmina, de como mínimo, 2,2 a 1, entre alrededor de 6 y 15 unidades Angstrom; el mencionado tamiz molecular está además
5. caracterizado por no contener más del 10% de sodio calculado en estado de Na_2O .
- 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el metal del grupo del platino, es el platino.
10. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el metal del grupo del platino es el paladio.
- 4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª a 3ª, caracterizado porque la corriente de hidrocarburos es la fracción gas-oil.
15. 5ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª a 3ª, caracterizado porque la corriente de hidrocarburos es una fracción nafta.
- 6ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª a 3ª, caracterizado porque dicha corriente es un aceite residual.
20. 7ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª a 3ª, caracterizado porque dicha corriente es petróleo bruto.
25. 8ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª a 3ª, caracterizado porque la mencionada fracción es rica en productos aromáticos alquílicos.
- 9ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª a 3ª, caracterizado porque las condi--
- 20.



- ciones de hidrocracking incluyen temperaturas del orden de 260 a 538°C, presiones del orden de 0 a 140 kg/cm². manométricas, y velocidades espaciales comprendidas entre 0,6 y 10 -
5. del peso del producto introducido por peso de catalizador por hora.
10. 10^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a a 3^a, caracterizado porque el ritmo de introducción del hidrógeno es del orden de 750 a 25,000 SCF, por barril de hidrocarburo alimentado.
15. 11^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a a 3^a, caracterizado porque el tamiz se somete al intercambio de bases con un catión elegido de la clase constituida por hidrógeno, cobalto, níquel, cinc, magnesio, calcio, cadmio, cobre y bario.
20. 12^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a a 3^a, caracterizado porque el metal del grupo del platino se halla presente en la proporción de 0,1 a 5% en peso del compuesto.
25. 13^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a, caracterizado porque el tamiz molecular se descationiza por conversión de un tamiz de sodio en un tamiz de amonio, se calcina y luego se combina con un compuesto térmicamente descomponible de un metal del grupo del platino.
30. 14^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a a 3^a, caracterizado porque la relación



sílice/alúmina del tamiz es superior a 3/1.

5. 15^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a, caracterizado por hacerse pasar una fracción de petróleo destilado al interior de una zona de hidrocracking por mantenerse en dicha zona a una temperatura del orden de 288 a 482°C, una presión manométrica de 35 a 105 kg/cm². un ritmo de alimentación de hidrógeno de 750 a 25.000 SCF/B de hidrocarburo introducido, un catalizador de hidrocracking que comprende un tamiz molecular descationizado, que no contenga más del 8,5% de sodio, al estado de Na₂O, y contenga aberturas de poros comprendidas entre 6 y 15 unidades Angstrom, y de diámetro suficientemente grande para admitir moléculas de benceno; el tamiz citado tiene una relación molar sílice a alúmina superior a 3/1 y está constituido con 0,05 a 5% en peso de un metal del grupo VIII y recubre un producto hidrocrackizado.
10. 15. 20.

16^a.- Procedimiento según reivindicación 15^a, caracterizado porque el hidrocarburo introducido es la fracción gas-oil.

25. 17^a.- Procedimiento según reivindicación 15^a o 16^a, caracterizado porque el metal citado del grupo VIII es el platino.

18^a.- Procedimiento según reivindicaciones 15^a o 16, caracterizado porque el metal citado del grupo VIII es el paladio.

30. 19^a.- "Procedimiento para el hidro--



cracking de corrientes de hidrocarburos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 ABR. 1963

ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

J. GÓMEZ PESO Y MODET