



P-34.044

Case 1148

335.068

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 29 de diciembre de 1966, con el núm. 335.068

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad ncr-
teamericana establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines,
Illinois, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR QUE TIENE UN TAMA-
ÑO Y UNA FORMA PREFIJADOS"

Esta invención se refiere a una nueva composición catalítica y a los métodos para su preparación y uso. Además, esta invención se refiere a la conversión catalítica de aceites hidrocarbonados en presencia de un catalizador nuevo y perfeccionado. Más específicamente, esta invención se refiere a un catalizador compuesto de un soporte de aluminosilicato cristalino finamente dividido dispersado en una matriz de alúmina, y al menos un ingrediente catalíticamente activo depositado sobre dicho soporte. El catalizador de es-

5

11.2.1967

- 1 -



ta invención se emplea ventajosamente en muchas reacciones de conversión de hidrocarburos, incluyendo el reformado, la isomerización, la craquización hidrogenante y la craquización catalítica.

5 El empleo de alúminosilicatos cristalinos (a veces llamados zeolitas o tamices moleculares) para favorecer o catalizar una variedad de reacciones ha recibido recientemente una atención considerable en el campo del petróleo. Estos alúminosilicatos cristalinos están hechos de tetraedros de sílice (SiO_4) y alúmina (AlO_4), mantenidos en
10 unión por la participación común de los átomos de oxígeno. Los tetraedros están dispuestos de tal manera que forman una estructura porosa de dimensiones uniformes. Algunos de los alúminosilicatos formados tienen una pluralidad cavidades tridi-
15 dimensionales de tamaño aproximadamente igual, conectadas por entradas de poros aún más pequeñas. Ejemplos de alúminosilicatos naturales de este tipo son la chabazita y la faujasita, que tienen su contrapartida sintética en los materiales tales como las zeolitas de los tipos A, U, X e Y. Otros aluminosilicatos tienen una estructura del tipo de cadena que se parece a un haz de tubos, con aberturas uniformes de poros, tal como la mordenita. Otros aluminosilicatos, en fin, están compuestos de estructuras de tipo plano que semejan una serie
20 de planos paralelos, tal como la vermiculita. Cuando se emplea cualquiera de estos aluminosilicatos cristalinos para favorecer reacciones catalíticas, es importante que las aberturas de los poros sean suficientemente grandes para permitir que las moléculas reaccionantes pasen a través de ellas. Las aberturas de los poros han de tener un diámetro de la sección transversal de al menos aproximadamente 5 unidades Angs-
25
30



trom, y preferiblemente desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15 unidades Angstrom, para permitir que la mayoría de las moléculas de hidrocarburos pasen a través de ellas. Algunos alúminosilicatos, tales como la chabacita y las zeolitas de Tipo A, tienen aberturas de poros de un diámetro de aproximadamente 4 a 5 unidades Angstrom, que solamente permiten que pasen a través de ellas ciertas moléculas de hidrocarburos (por ej. parafinas y olefinas de cadena recta). Aunque este último tipo de alúminosilicato puede incorporarse en una matriz de alúmina, son preferibles los aluminosilicatos que tiene poros mayores.

Los aluminosilicatos de la presente invención, tanto naturales como sintéticos, se tratan preferiblemente para aumentar su actividad catalítica. Generalmente, los alúminosilicatos sintéticos se preparan en la forma de sodio, es decir, con iones de sodio equilibrando electrolíticamente a los tetraedros centrados sobre el aluminio cargados negativamente. La actividad catalítica de estos aluminosilicatos se aumenta por intercambio iónico de los iones de sodio con cationes polivalentes tales como el calcio, magnesio, berilio, o similares, o convirtiéndolo el aluminosilicato metálico en la forma de hidrógeno. Esta última operación se lleva a cabo por cambio iónico de los iones de sodio con iones de amonio, y después por tratamiento térmico a una temperatura de al menos aproximadamente 300°C.

Los catalizadores de la presente invención se preparan fácilmente en forma de partículas de cualquier tamaño y forma que se desee. En los procedimientos de lecho fijo, son preferibles los catalizadores de un tamaño de desde aproximadamente 0,208 mm hasta aproximadamente 4,70 mm., mientras que en los procedimientos en lecho fluido, son preferibles los ca-



talizadores de un tamaño de desde aproximadamente 0,074 mm. hasta 0,147 mm., o incluso tan pequeño como 0,043 mm. El empleo de partículas de catalizador en forma sustancialmente esférica ofrece numerosas ventajas. Cuando se emplean en un lecho fijo, las partículas esféricas de catalizador permiten un relleno o empaquetamiento más uniforme, y por lo tanto se reduce la formación de canales. Otra ventaja del uso de partículas de forma esférica es que las esferas no contienen bordes agudos que se rompen o desgastan durante el tratamiento o manejo, y por lo tanto se reduce la tendencia a obstruir el equipo de tratamiento. Las características del catalizador de la presente invención, descrito anteriormente en la Memoria, le hacen útil en operaciones de conversión de hidrocarburos. Las operaciones en las que el catalizador es particularmente útil son el reformado o "reforming", y la isomerización.

Los procedimientos de reformado se emplean para elevar el índice o número de octano de las gasolinas, para producir hidrocarburos aromáticos, para producir hidrocarburos más ligeros e hidrógeno, y/o para producir LPG (gas de petróleo licuado: esencialmente hidrocarburos de 3 y 4 átomos de carbono). Típicamente, los catalizadores que han sido utilizados hasta ahora constan esencialmente de al menos un ingrediente catalítico impregnado sobre un soporte de alúmina. Estos ingredientes catalíticos son preferiblemente ingredientes de doble función, como por ejemplo un halógeno y un metal que tiene actividad de hidrogenación y deshidrogenación. Un catalizador de reformado típico comprende cloro y/o flúor, juntamente con un metal noble (usualmente platino) impregnados sobre alúmina activada (bien en la forma gamma o en la



forma eta, usualmente), estando la alúmina en forma de partículas esféricas. Se han hecho intentos para perfeccionar el anterior catalizador de reformado alterando los ingredientes catalíticos, tanto con respecto a la concentración como a la composición, y empleando otros soportes. En general, estas alteraciones han conseguido un éxito limitado solamente. No obstante, se ha comprobado ahora que empleando el catalizador descrito en la presente Memoria, y ajustando las condiciones de trabajo del reformado, se obtiene un procedimiento de reformado muy mejorado. Los perfeccionamientos se manifiestan por una mayor producción de los componentes deseables y/o un coste menor del tratamiento.

En una zona de reacción de reformado típica tiene lugar una variedad de reacciones. Entre las reacciones más comunes se encuentran la deshidrogenación de naftenos para producir compuestos aromáticos, la craquización hidrogenante de parafinas de pesos moleculares superiores a parafinas de peso molecular inferior, incluyendo la formación de LPG (gas de petróleo licuado) y gases más ligeros, la ciclación deshidrogenante de parafinas para producir compuestos aromáticos y la ciclación de parafinas para producir naftenos. En la mayoría de las operaciones de reformado, todas estas reacciones son deseables, excepto la formación de gases ligeros (C_1 y C_2). Naturalmente, es necesario equilibrar la reacción de deshidrogenación con la reacción de craquización hidrogenante, para proporcionar el hidrógeno necesario para la craquización hidrogenante, para mantener la presión en la instalación y para producir algo de hidrógeno neto. De igual modo, el catalizador empleado ha de ser selectivo en su craquización hidrogenante, ya que generalmente es deseable hacer má-



xima la producción de propano y butano (LPG), minimizando al mismo tiempo la producción de metano y etano. El nuevo catalizador descrito en la presente Memoria y la selección de las condiciones de trabajo del reformado, permiten que tenga lugar, de modo inesperado, una craquización hidrogenante altamente selectiva en la zona de reacción, que hace máxima la producción de LPG, y minimiza la producción de metano y etano para una producción constante de LPG, en comparación con los procedimientos de reformado convencionales.

El catalizador de la presente invención puede emplearse también de modo efectivo en reacciones de isomerización en las que la configuración del esqueleto de carbono de los hidrocarburos isomerizables sufre una reestructuración. Estos hidrocarburos isomerizables incluyen, por ejemplo, los compuestos alcohol aromáticos, los hidrocarburos defínicos, ramificados y de cadena recta, y los hidrocarburos cíclicos saturados de cadena recta y ramificada de al menos 4 átomos de carbono.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención producir un catalizador para la conversión de hidrocarburos, dispersando un aluminosilicato cristalino fino en un sol de alumina, y convirtiendo el sol resultante en una partícula discreta, que da como resultado un soporte perfeccionado del catalizador, que tiene el aluminosilicato cristalino dispersado en una matriz de alumina.

Otro objeto de esta invención es producir un soporte perfeccionado para catalizador en cualquier forma y tamaño deseados, y especialmente en una forma esférica.

Un objeto adicional de esta invención es emplear dicho catalizador de conversión perfeccionado en un procedimien-



to de reformado que permite el ajuste de las condiciones de trabajo del reformado para hacer máxima la producción de LPG y mínima la producción de C_1 y C_2 en un procedimiento de reformado, sin el empleo de hidrógeno exterior.

5 Otros objetos de esta invención se refieren al empleo de dicho catalizador perfeccionado para proporcionar un método de isomerizar hidrocarburos isomerizables, tales como los hidrocarburos alcohol aromáticos, los hidrocarburos olefínicos y los hidrocarburos saturados.

10 Por consiguiente, esta invención proporciona un método para preparar un catalizador que tiene un tamaño y forma predeterminados, caracterizado por dispersar, en un sol de alúmina un aluminosilicato sólido cristalino finamente dividido, que contiene tetraedros de sílice y alúmina que tienen aberturas uniformes de poros, transformar la mezcla
15 resultante en partículas del tamaño y forma deseados, que comprenden una matriz de hidrogel de alúmina que tiene dicho aluminosilicato dispersado en la misma, y después someter a un procedimiento de envejecimiento, lavar, secar y
20 calcinar dichas partículas.

 Así pues, la invención se refiere a una composición catalítica en forma de esferas preformadas, que comprende un aluminosilicato cristalino finamente dividido que comprende tetraedros de sílice y alúmina que forman aberturas
25 uniformes de poros de desde 5 hasta 15 unidades Angstrom, en suspensión en una matriz de alúmina, y que tiene al menos un metal seleccionado del grupo que consta de níquel, paladio y platino, y al menos un halógeno seleccionado del grupo que consta de cloro y flúor, depositados sobre dichas partículas.
30



La primera operación en la preparación del catalizador de esta invención es la preparación de una matriz de alúmina. En la técnica anterior se conocen métodos de producir partículas de alúmina. Las partículas de alúmina pueden prepararse, por ejemplo, produciendo un sol de alúmina, haciendo gotear el sol en un aceite formador para producir partículas de hidrogel, y envejecer, lavar, secar y calcinar las partículas formadas. Según la presente invención, es preferible añadir un aluminosilicato cristalino al sol de alúmina antes de formar las partículas de hidrogel. Los soportes de catalizador preferibles de la presente invención pueden prepararse de la siguiente manera: se someten gránulos de aluminio sustancialmente puro a una digestión en ClH₃, en condiciones tales que la relación en peso aluminio a cloruro en el sol acuoso resultante es sustancialmente desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 1,4; una cantidad aproximadamente igual del sol se mezcla con una disolución acuosa de hexametenotetraamina (HMT) para formar la disolución de goteo a que se hace referencia en lo que sigue (la HMT ayuda a la formación del gel y la subsiguiente neutralización del sol). El aluminosilicato sólido cristalino se añade a la disolución de goteo, y se mezcla para distribuir los cristales uniformemente en toda ella. La disolución resultante y los cristales en suspensión se hacen gotear en un aceite formador, para formar las partículas de hidrogel. Después, las partículas de hidrogel se someten a envejecimiento, preferiblemente primero en el aceite formador y después en una disolución acuosa de amoníaco, después se lavan con agua, se secan, y finalmente se calcinan para formar los soportes de catalizador preferidos. Se conocen



5 varias técnicas de goteo para producir esferas de hidrogel de la forma deseada. El aceite formador se mantiene usualmente a temperaturas inferiores a 100°C, preferiblemente de aproximadamente 95°C. Las partículas esféricas de hidrogel se someten a envejecimiento, preferiblemente, a temperaturas en el intervalo de 90°C a 150°C (si la temp. es superior a 100°C, las partículas se someten a envejecimiento a presión) en el aceite formador, después se lavan con agua para eliminar las sales, se secan a temperaturas en el intervalo de 10 desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 250°C, y finalmente se calcinan a temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 350°C hasta 700°C. La gama de tamaños de las partículas de aluminosilicato cristalino no necesita ser uniforme, y puede estar comprendida en un amplio intervalo de desde aproximadamente 1 micron hasta aproximadamente 15 100 micrones. Las partículas de aluminosilicato no han de ser tan grandes como para obstaculizar el goteo del sol de alumina o interferir con el bombeo o transporte de las disoluciones. Son preferibles las partículas de menos de 3 micrones, ya que se dispersan fácilmente en el sol de alumina y no interfieren con las técnicas de goteo.

25 Son aluminosilicatos especialmente preferibles los del tipo de la mordenita que tienen una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 5 o superior. Según un aspecto preferido de la presente invención, la zeolita se añade al sol de alumina en una cantidad tal que la zeolita se incorpora en la matriz de alumina acabada en concentraciones de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 95% en peso, y preferiblemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 20% 30 en peso. Se prefieren especialmente las concentraciones de



aproximadamente 10% en peso o menos. Además, la forma de hidrógeno de la zeolita es especialmente preferible para aumentar la actividad catalítica y/o la estabilidad del catalizador acabado, aunque también son adecuados los cationes divalentes, tales como el magnesio, calcio y berilio.

5

Una vez preparado el soporte del catalizador, que comprende el aluminosilicato cristalino dispersado en la matriz de alumina, y preferiblemente en forma de partículas esféricas, las partículas se convierten en catalizadores acabados depositando sobre ellas al menos un ingrediente catalítico activo. Los ingredientes catalíticos adecuados comprenden los halógenos, los metales de las tierras raras, y los metales de los Grupos VI y VIII de la Tabla Periódica. Los metales preferibles comprenden el níquel, el paladio y el platino, siendo especialmente preferible el platino. Los ingredientes catalíticos pueden depositarse sobre el soporte del catalizador por medio de técnicas tales como la impregnación y el cambio de iones. Un catalizador preferible es un catalizador de doble función que comprende platino y al menos un halógeno seleccionado entre cloro y flúor sobre el soporte del catalizador. Cuando se emplea platino-halógeno como ingrediente catalítico, un método preferible es poner en contacto las esferas del soporte del catalizador con una disolución cloroplatínica y ácido clorhídrico, seguido de oxidación. Preferiblemente, el ingrediente catalítico metálico se deposita en concentraciones de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 40% en peso de metal, en el caso de metales no nobles (como el níquel, molibdeno o wolframio), y en concentraciones de desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 5% en peso de metal, en el caso de metales

10

15

20

25

30



nobles (como el platino o el paladio). El halógeno, preferiblemente cloro, se deposita en concentraciones de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 3,0% en peso, y más preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 1,0 por ciento en peso.

Los catalizadores de la presente invención se utilizan en una gran variedad de reacciones de conversión de hidrocarburos. Como se ha indicado anteriormente, un empleo preferible para dicho catalizador es en operaciones de reformado, especialmente cuando se desea producir una cantidad máxima de LPG, así como gasolina de alto índice de octano a partir de materiales de alimentación de nafta. Cuando se emplean catalizadores convencionales de reformado para producir una cantidad máxima de LPG, se requieren presiones más altas para mantener la estabilidad del catalizador sin tener que suministrar hidrógeno exterior. Naturalmente, esto da como resultado unidades caras de tratamiento de reformado. El catalizador de la presente invención permite operaciones estables a presiones de trabajo considerablemente inferiores (hasta varias atmósferas) para hacer máxima la cantidad de LPG y producir gasolina de alto octano en zonas de reacciones de reformado, sin hidrógeno adicional. Cuando se emplean los catalizadores de la presente invención para este tipo de reformado, las condiciones de trabajo adecuadas comprende presiones de desde aproximadamente 13,6 atmósferas hasta aproximadamente 68 atmósferas manométricas, y preferiblemente desde aproximadamente 20,4 hasta aproximadamente 47,6 atmósferas manométricas, temperaturas de desde aproximadamente 454°C hasta aproximadamente 538°C, velocidades espaciales de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 5,0, y relaciones



molares de hidrógeno a aceite de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 20. Los materiales de alimentación o carga adecuados comprenden naftas con un punto de ebullición en el intervalo de desde aproximadamente 38°C hasta aproximadamente 204°C.

5

El catalizador puede emplearse también en operaciones convencionales de reformado (producción de combustible para motores, de compuestos aromáticos, etc.), así como en otras reacciones, incluyendo la craquización hidrogenante, la isomerización, la craquización catalítica, etc. Cuando se emplean en las operaciones de reformado convencionales, la actividad mejorada de estos catalizadores permite trabajar a presión inferior, lo que da como resultado una mayor producción del componente deseable. Son condiciones de trabajo típicas las presiones de desde aproximadamente 6,8 hasta aproximadamente 34 atmósferas manométricas, temperaturas de desde aproximadamente 454 hasta aproximadamente 466°C, velocidades espaciales horarias de líquido (LHSV) de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10, y relaciones molares de hidrógeno a aceite de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 20. Se ha comprobado también que los catalizadores de la presente invención son mucho más selectivos a producción constante de LPG que los catalizadores convencionales de reformado, dando el procedimiento de la presente invención producciones máximas de LPG y bajas producciones de metano y etano. Además, el número de zonas de catalizador independientes con calentadores entre ellas puede reducirse, desde el número normal de 3 o 4 aparatos de reacción, hasta 2 aparatos o dispositivos de reacción, a causa de la acrecentada actividad de estos catalizadores. Como se produce más C₃ y C₄ con rela-

10

15

20

25

30

17 FEB



5 ción a C_1 y C_2 , el hidrógeno que se desprende de las reacciones de deshidrogenación del reformado se utiliza de un modo más eficiente, lo que a su vez permite más craquización hidrogenante hasta formar LPG. Esto puede ilustrarse
10 considerando como ejemplo la craquización de 1 mol de hexano, o bien a 6 moles de metano o a 2 moles de propano. En el primer caso se requieren 5 moles de hidrógeno, mientras que en el segundo caso sólo se requiere 1 mol de hidrógeno. Esto significa que en el segundo caso quedan disponibles 4 moles de
15 hidrógeno para reacciones adicionales de craquización hidrogenante.

Las materias primas de alimentación adecuadas para las reacciones de conversión por reformado comprenden las mezclas fluidas que contienen hidrocarburos, con una concentración apreciable de parafinas y naftenos. Preferiblemente, las
20 materias primas de alimentación tienen un límite superior del punto de ebullición de menos de 219°C , y contienen moléculas que tienen más de 5 átomos de carbono por molécula. Las materias primas de alimentación preferibles están en el intervalo de puntos de ebullición de desde el p. de ebul. de C_6 hasta un punto final de ebullición de aproximadamente 219°C . Las moléculas de 5 átomos de carbono no se prefieren en materiales de alimentación para reformado, porque no pueden convertirse en hidrocarburos aromáticos, y cuando se someten a una craquización hidrogenante, producen cantidades grandes de metano y/o etano. Las materias primas de alimentación más preferibles son las fracciones de petróleo de nafta en el intervalo de ebullición preferido de desde el C_6 hasta un punto final de aproximadamente 204°C .

30 Otro procedimiento de conversión preferido en esta



1967

invención, en el que se emplea el catalizador descrito anteriormente en la Memoria es la isomerización de una mezcla de alimentación de hidrocarburos. El método preferido por el que puede llevarse a cabo este procedimiento es una operación de tipo continuo, Un método particular es la operación de lecho fijo, en la que el hidrocarburo isomerizable se introduce continuamente en una zona de reacción que contiene un lecho fijo del catalizador deseado, manteniéndose dicha zona en las condiciones de trabajo adecuadas de temperatura y presión; es decir, una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 0° hasta aproximadamente 600°C, una presión que comprende desde aproximadamente la presión atmosférica hasta aproximadamente 100 atmósferas, y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 20:1. El catalizador es adecuado tanto para reacciones en fase gaseosa como en fase líquida, de modo que la velocidad espacial horaria líquida (el volumen de material cargado por volumen unitario de catalizador por hora) puede mantenerse en la zona de reacción en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20, y preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 10, o a una velocidad espacial horaria gaseosa en el intervalo de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 1500. El material introducido pasa a través del lecho de catalizador, bien en circulación ascendente o descendente, y el producto isomerizado se descarga continuamente, se separa del efluente del aparato de reacción, y se recoge, y al mismo tiempo cualquier material de partida que no haya reaccionado puede reciclarse para que forme una parte del material de alimentación. También se incluye en el objeto de esta invención el que, si se desea,



pueden introducirse en la zona de reacción gases tales como el nitrógeno, argón, etc. Otra operación de tipo continuo comprende el tipo de lecho móvil, en que las mezclas de hidrocarburo isomerizable y el catalizador circulan, o bien concurrentemente o en contracorriente uno con respecto a otro, mientras atraviesan dicha zona de reacción.

Otro tipo aún de operación que puede emplearse es la operación de tipo discontinuo, en la que una cantidad del hidrocarburo isomerizable y el catalizador se colocan en un aparato apropiado, como por ejemplo un autoclave giratorio o con agitación. El aparato se calienta después hasta la temperatura deseada y se mantiene a esta temperatura durante un tiempo de residencia predeterminado, al cabo del cual el recipiente y su contenido se enfrían hasta la temperatura ambiente, y el producto de reacción deseado se recoge por medios convencionales, como por ejemplo por lavado, secado, destilación fraccionada, y cristalización.

En la isomerización de hidrocarburos alcohol aromáticos isomerizables, los materiales de alimentación adecuados incluyen el tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, etil-benceno, orto-etiltolueno, meta-etiltolueno, para-etiltolueno, 1, 2, 3-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,3,5-trimetilbenceno, dietilbenceno, trietilbenceno, n-propilbenceno, isopropilbenceno, etc. y sus mezclas.

Los compuestos alcohol aromáticos isomerizables preferidos son los hidrocarburos alcohol aromáticos monocíclicos, es decir, los hidrocarburos de alcohol benceno. También son adecuados los hidrocarburos alcohol aromáticos de pesos moleculares superiores. En estos se incluyen los hidrocarburos aromáticos tales como los producidos por la alcohili-



lación de hidrocarburos aromáticos con polímeros de olefi-
nas, y se emplean como compuestos intermedios en la prepa-
ración de sulfonatos agentes tensioactivos. A estos produc-
tos se les denomina frecuentemente en la técnica alcohilatos,
5 e incluyen los hexilbencenos, nonilbencenos, dodecilbencenos,
pentadecilbencenos, hexiltoluenos, noniltoluenos, dodeciltol-
luenos, pentadeciltoluenos, etc. El alcohilato se obtiene,
con mucha frecuencia, en forma de una fracción de elevado
punto de ebullición en la que el grupo alcohol unido al nú-
10 cleo aromático varía de tamaño desde aproximadamente C_9 hasta
 C_{18} .

En la isomerización de hidrocarburos olefínicos
isomerizables, los materiales de alimentación adecuados in-
cluyen el 1-buteno a 2-buteno, la isomerización de 3-metil-1-
15 buteno a 2-metil-2-buteno. Asimismo, el procedimiento de esta
invención puede utilizarse para desplazar el doble enlace de un
hidrocarburo olefínico, tal como el 1-penteno, 1-hexeno, 2-he-
xeno y 4-metil-1-penteno a una posición situada más central-
mente, de modo que pueden obtenerse, respectivamente, 2-pen-
20 teno, 2-hexeno, 3-hexeno y 4-metil-2-penteno. No se pretende
limitar esta invención a los hidrocarburos olefínicos enume-
rados expuestos anteriormente, ya que se considera que el des-
plazamiento del doble enlace a una posición situada más cen-
tralmente puede llevarse a cabo en hidrocarburos olefínicos
25 de cadena recta o ramificada que contienen hasta aproximada-
mente 20 átomos de carbono por molécula.

En la isomerización de hidrocarburos saturados iso-
merizables, los materiales de alimentación adecuados incluyen
las parafinas acíclicas y los naftenos cíclicos, y particu-
30 larmente las parafinas de cadena recta y de cadena poco rami-



ficada que contienen 4 o más átomos de carbono por molé-
cula, incluyendo, por ejemplo, el butano normal, pentano nor-
mal, hexano normal, heptano normal, octano normal etc.. y sus
mezclas; o las cicloparafinas que ordinariamente contienen
5 al menos 5 átomos de carbono en el anillo, tales como los
alcoholciclopentanos y ciclohexanos, incluyendo el metil-
ciclopentano, el dimetilciclopentano, ciclohexano, metilci-
clohexano, dimetilciclohexano, etc.. La invención es también
aplicable a la conversión de mezclas de parafinas y/o naf-
10 tenos, tales como los derivados, por fraccionamiento y desti-
lación selectiva, de las gasolinas y naftas de obtención di-
recta o las naturales. Estas mezclas de parafinas o/y naf-
tenos incluyen las llamadas fracciones de pentano, fraccio-
nes de hexano normal, y sus mezclas. No se pretende limitar
15 esta invención a los hidrocarburos saturados enumerados que
se han expuesto anteriormente, ya que se considera que los
hidrocarburos saturados de cadena recta o ramificada que con-
tienen hasta 20 átomos de carbono por molécula pueden isome-
rizararse según el procedimiento de la presente invención.

20 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar el
procedimiento de la presente invención; no obstante, no se
pretende que estos ejemplos limiten el alcance generalmen-
te amplio de la presente invención.

EJEMPLO 1

25 Se sometió aluminio metálico, con una pureza de
99,99% en peso, a un procedimiento de digestión en ácido
clorhídrico, para producir un sol que tenía una relación en
peso de Al/Cl de aproximadamente 1,15 y una densidad relati-
va de 1,3450. Se preparó una disolución acuosa que contenía
30 28% en peso de hexametenotetraamina (HMT), y se añadieron



700 cc. de la disolución de HMT, y se añadieron 700cc del sol antes mencionado, y se mezclaron perfectamente en toda su masa para formar una disolución de goteo. Unos 10 g. de la forma de hidrógeno de la mordenita, en forma de un polvo fino, se añadieron al sol de alúmina y se dispersaron perfectamente en toda su masa. Otra parte de la mordenita se analizó químicamente, y se encontró que contenía 11,6% en peso de Al_2O_3 , 87,7% en peso de SiO_2 y 0,2% en peso de Na. Otra parte aún de la mordenita se sometió a análisis para determinar la distribución de los tamaños de partículas. Los resultados mostraron que el 57,6% en peso del polvo tenía un tamaño de entre 0 y 20 micrones, el 69,5% en peso del polvo tenía un tamaño de 0 y 40 micrones, y el 82,1% en peso del polvo tenía un tamaño de entre 0 y 60 micrones.

El sol de alumina que contenía la mordenita dispersada se hizo pasar a través de un mecanismo o cabezal vibratorio goteador y se hizo gotear en partículas discretas en un aceite formador mantenido a 95°C. La velocidad de vibración y el caudal volumétrico del sol de alúmina se ajustaron para producir partículas esféricas acabadas de aproximadamente 1,6 mm. de diámetro. Las partículas goteadas se sometieron a envejecimiento en aceite durante toda la noche (16 horas aproximadamente), se separaron del aceite y se sometieron a envejecimiento en una disolución de amoniaco a 95°C durante 3 horas aproximadamente. Las partículas esféricas envejecidas se lavaron después con agua para eliminar las sales de neutralización, y se secaron. Después las partículas se calcinaron a 600°C durante 4 horas de aire seco, para dar un soporte de catalizador que tenía una densidad aparente de entre 0,4 y 0,5.



350 cc. aproximadamente del soporte de catalizador se colocaron en un recipiente giratorio rodeado de una camisa de vapor de agua, y se le añadieron 250 cc. de una disolución de impregnación que contenía ácido cloroplatínico y ClH. La disolución de impregnación se preparó empleando 131,2 cc de una disolución madre que contenía 10 miligramos de platino por mililitro, y utilizando 8,4 cc. de ClH concentrado. El recipiente se hizo girar hasta que toda la disolución líquida se evaporó. Las partículas de catalizador se oxidaron después para producir un catalizador acabado que contenía aproximadamente 0,75% en peso de platino, aproximadamente 0,75% en peso de cloruro y aproximadamente 5% en peso de aluminosilicato de tipo de mordenita.

EJEMPLO II

Se preparó una segunda tanda de catalizador de un modo exactamente igual al descrito en el Ejemplo I, excepto en que se emplearon 20 g. de mordenita en lugar de 10 g. Esto dió como resultado un catalizador acabado que contenía aproximadamente 0,75% en peso de platino, aproximadamente 0,75% en peso de cloruro y aproximadamente 10% en peso de mordenita.

EJEMPLO III

Se preparó una tercera tanda de catalizador de un modo exactamente igual descrito en el Ejemplo I, excepto en que, en lugar de los 10 g. de mordenita, se emplearon 20 g. de una faujasita sintética en la forma de hidrógeno. Esto dió como resultado un catalizador acabado que contenía aproximadamente 0,75% en peso de platino, aproximadamente 0,75% en peso de cloruro, y aproximadamente 10% en peso de faujasita.

EJEMPLO IV



Se preparó un catalizador que comprendía 0,75% en peso de platino y aproximadamente 0,9% en peso de cloro sobre un soporte esférico, comprendiendo dicho soporte aproximadamente 5% en peso de una mordenita (en la forma de hidrógeno y con aberturas de poros de 10 Angstroms) en suspensión en una matriz de alumina. Un volumen de 100 cc. de este catalizador se introdujo en un dispositivo de reacción isotérmico del tipo de bloque. El dispositivo de reacción era parte de una instalación piloto que tenía equipo auxiliar adicional que comprendía un separador de alta presión, una columna desbutanizadora de fraccionamiento, un compresor del gas del separador de reciclo, una bomba de carga, y equipo vario, como tuberías, válvulas e instrumentos para permitir que la instalación piloto funcionase continuamente. El catalizador se pre-redujo y se pre-secó, y se calentó hasta una temperatura de 371°C, en presencia de una corriente purgadora de hidrógeno. En dicho dispositivo de reacción se introdujo, a un caudal de 200 cc/hora, una nafta de Kuwait desulfurada con un punto inicial de ebullición de 78,2°C, un punto final de ebullición de 184°C, una densidad relativa de 0,7332 a 20°C, un contenido de parafina de 73% en volumen, un contenido de nafteno de 17% en volumen y un contenido de compuestos aromáticos de 10% en volumen, y con un número de octano de 40,5 en valor neto F-1, manteniendo al mismo tiempo en el dispositivo de reacción, por medio del compresor de gas de reciclo, una presión de 40,7 atmósferas manométricas, y una relación molar de gas/aceite de 6. Después se aumentó la temperatura del dispositivo de reacción hasta que el reformado desbutanizado tenía un índice de octano neto F-1 de aproximadamente 95. El material de



alimentación se trató continuamente haciéndolo pasar sobre el catalizador hasta que hubieron pasado sobre el catalizador citado aproximadamente 1.750 litros de material de alimentación por kilogramo de catalizador. Durante este período, las temperaturas se ajustaron aumentándolas diariamente para mantener un reformado desbutanizado de un índice de octano neto F-1 de aproximadamente 95. Se hizo un balance de materia en toda la instalación piloto en este punto y momento, y las condiciones de trabajo y los resultados se presentan en la columna 1 de la Tabla 1 del siguiente ejemplo V.

EJEMPLO V

Se hizo un segundo experimento en una instalación piloto que tenía sustancialmente el equipo descrito en el Ejemplo IV. En un dispositivo de reacción isotérmico de tipo bloque se introdujo una cantidad de un catalizador de reformado convencional, que comprendía 0,75% en peso de platino y 0,9% en peso de cloro sobre alúmina esférica, suficiente para ocupar un volumen de 100 cc. El catalizador se redujo previamente y se pre-secó y se calentó hasta una temperatura de 371°C en presencia de una corriente de purga de hidrógeno. En dicho dispositivo de reacción se introdujo, a una velocidad de 100 cc/hora, una nafta de Kuwait desulfurada con un punto inicial de ebullición de 74,2°C, un punto final de ebullición de 188°C, una densidad relativa de 0,7343 a 20°C, un contenido de parafinas de aproximadamente 74% en volumen, un contenido de naftenos de aproximadamente 16% en volumen, y un contenido de compuestos aromáticos de aproximadamente 10% en volumen, y que tenía un índice de octano neto F-1 de 36,5, manteniendo al mismo tiempo una presión de 54,5 atmósferas manométricas y una relación



5 molar de gas/aceite de 7,5. La temperatura del dispositivo de reacción se aumentó hasta que el reformado desbutanizado tuvo un índice de octano neto F-1 de aproximadamente 100. La operación se continuó como se explica en el ejemplo IV hasta que se llegó a una vida del catalizador de aproximadamente 1.750 litros por kilogramo de catalizador, después de lo cual se hizo un balance de materia en toda la instalación piloto. Los resultados se dan en la columna 2 de la Tabla 1 siguiente:

TABLA I

	<u>Columna 1</u>	<u>Columna 2</u>
Condiciones de trabajo en el dispositivo de reacción		
Presión, atmósferas manométricas	40,7	54,4
Velocidad espacial	2,0	1,0
Relación molar gas/aceite	6	7,5
Vida del catalizador, litros por kg.	1750	1750
Rendimiento de producto, % en peso del material introducido		
Hidrógeno	0,46	0,41
C ₁	2,8	5,4
C ₂	5,3	9,3
C ₃	10,2	12,9
C ₄	14,7	12,4
C ₅ +	66,5	59,7
Producción de LPG (C ₃ + C ₄)	24,9	25,3
Índice de octano del C ₅ +	95	100

10 Ha de indicarse que las condiciones de trabajo están seleccionadas para producir cantidades significativas de LPG. Los resultados muestran que, a sustancialmente la misma producción de LPG, el experimento del Ejemplo IV produjo considerablemente menos gases de C₁ y C₂ no deseables y más



gasolina de alto octanaje, y consiguió esto en unas condiciones de trabajo que hubieran reducido considerablemente el coste de una unidad comercial (a una presión inferior en 13,7 atmósferas y a doble velocidad especial horaria de líquido).

EJEMPLO VI

El catalizador preparado según el ejemplo I anterior se emplea en una reacción de isomerización, colocándose 50 cc. del catalizador acabado en un aparato de isomerización continua convencional. En el experimento, se introduce etilbenceno en la zona de isomerización. El dispositivo de reacción se mantiene a aproximadamente 20,4 atmósferas manométricas, 460°C, y una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 8:1. Se obtiene una conversión sustancial del etilbenceno en dimetilbenceno, como se demuestra por cromatografía de gas-líquido. En un experimento similar en el que se introduce isopropilbenceno, se obtiene una conversión sustancial de éste último en trimetilbenceno.

EJEMPLO VII

El catalizador preparado según el Ejemplo II se utilizó en un aparato de isomerización continua convencional. En el experimento se colocaron 25 cc. del catalizador en la zona de la reacción de isomerización, y se introdujo orto-xileno en dicha zona de reacción, de modo que se mantuvo una velocidad espacial de 4,0. El dispositivo de reacción se mantuvo a aproximadamente 20,4 atmósferas manométricas, a una temperatura de aproximadamente 470°C, y a una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo de 8:1. Los análisis por cromatografía de gas-líquido de la corriente de producto indicaron que aproximadamente tuvo lugar un 87%



(de la cantidad de equilibrio) de conversión en para-xileno.

EJEMPLO VIII

5 El catalizador preparado según el Ejemplo I anterior se utiliza en una reacción de isomerización, colocándose 50 cc. del catalizador acabado en un aparato de isomerización continua convencional. En el experimento, se introduce 1-buteno en la zona de isomerización. El dispositivo de reacción se mantiene a aproximadamente 54,4
10 atmósferas manométricas y a 140°C. Se obtiene una conversión sustancial del 1-buteno en cis- y trans-2-buteno, como se demuestra por cromatografía de gas-líquido. En un experimento similar, en el que se introdujo 1-penteno en el dispositivo de reacción mantenido a aproximadamente 68
15 atmósferas manométricas, y aproximadamente 180°C, se obtiene la conversión sustancial de 1-penteno en 2-penteno.

EJEMPLO IX

20 El catalizador preparado según el Ejemplo II se utiliza en un aparato adecuado de isomerización continua, para determinar la actividad de isomerización de dicho catalizador. En el experimento, se colocan 50 cc. del catalizador en la zona de reacción de isomerización, y se introduce 1-hexeno en dicha zona de reacción. El dispositivo de reacción se mantiene a aproximadamente 68 atmósferas manométricas y a una temperatura de aproximadamente
25 150°C. Los análisis por cromatografía de gas-líquido de la corriente de producto indican que tiene lugar una conversión sustancial, siendo el producto principal 2-hexeno.

EJEMPLO X

30 El catalizador preparado según el Ejemplo II se



utiliza en un aparato de isomerización adecuado, para determinar la actividad de isomerización de dicho catalizador. En el experimento se colocan 50 cc. de catalizador acabado en la zona de reacción de isomerización, y se introduce en la misma 3-metil-1-buteno. El dispositivo de reacción se mantiene a aproximadamente 68 atmósferas manométricas y aproximadamente 180°C. Se obtiene una conversión sustancial del 3-metil-1-buteno en 2-metil-2-buteno, como se demuestra por cromatografía de gas-líquido:

10 EJEMPLO XI

El catalizador preparado según el Ejemplo II anterior se emplea en una reacción de isomerización, colocándose 50 cc. del catalizador acabado en un aparato apropiado de isomerización continua. En el experimento se introduce butano normal en la zona de isomerización. El dispositivo de reacción se mantiene a aproximadamente 54,4 atmósferas manométricas y 140°C. Se consigue una conversión sustancial del butano normal de isobutano, como se demuestra por cromatografía de gas-líquido.

20 EJEMPLO XII

El catalizador preparado según el Ejemplo II se emplea en un aparato de isomerización continua adecuado, para determinar la actividad de isomerización de dicho catalizador. En el experimento se colocan 50 cc de catalizador en la zona de reacción de isomerización, y se introduce hexano normal en dicha zona de reacción. El dispositivo de reacción se mantiene a aproximadamente 68 atmósferas manométricas y una temperatura de aproximadamente 150°C. Los análisis por cromatografía de gas-líquido de la corriente de producto indican que tiene lugar una



conversión sustancial, siendo los productos principales el 2,2-dimetil butano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano y 3-metilpentano.

EJEMPLO XIII

5 En el experimento, 50 cc del catalizador preparado según el Ejemplo II se colocan en la zona de reacción de isomerización, y se introduce en la misma metilciclopentano. El dispositivo de reacción se mantiene a aproximadamente 68 atmósferas manométricas, y aproximadamente
10 200°C. Se obtiene una conversión sustancial del metilciclopentano en ciclohexano.

 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 30 de diciembre de 1965 bajo los números 517845 y 517.853 y
15 con fecha 8 de Abril de 1966, bajo los números 541.128 514.077 y 541.080, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud
20 de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

 1.- Un método para preparar un catalizador que tiene un tamaño y una forma prefijados, caracterizado por dispersar en un sol de alúmina un alúminosilicato sólido



5 cristalino finamente dividido, que contiene tetraedros de sílice y alúmina con aberturas de poros uniformes, transformar la mezcla resultante en partículas del tamaño y forma deseados que comprenden una matriz de hidrogel de alúmina que tiene dispersado en ella dicho aluminosilicado, y después someter a envejecimiento, lavar, secar y calcinar dichas partículas.

10 2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos un metal catalíticamente activo seleccionado del grupo que consta del Grupo VI y el Grupo VIII de la Tabla Periódica se mezcla con las partículas calcinadas.

15 3.- Un método según la reivindicación 2, caracterizado porque el metal catalíticamente activo está seleccionado del grupo que consta de níquel, paladio y platino.

20 4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, caracterizado porque el metal es depositado sobre las partículas en concentraciones en el intervalo de desde aproximadamente 0,05 por ciento en peso a 5,0 por ciento en peso, y porque un segundo ingrediente catalítico seleccionado del grupo que consta de cloro, bromo y flúor es depositado sobre las partículas calcinadas en concentraciones en el intervalo de desde aproximadamente 0,01 por ciento en peso hasta aproximadamente 3 por ciento en peso.

25 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se dispersa mordenita como aluminosilicato en una proporción en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 por ciento en peso hasta aproximadamente 95 por ciento en peso, y preferiblemente desde



aproximadamente 0,5 por ciento en peso hasta aproximadamente 20 por ciento en peso.

5 6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque es dispersada faujasita como aluminosilicato, en una preparación en el intervalo de desde 0,1 por ciento en peso hasta aproximadamente 95 por ciento en peso y, preferiblemente desde aproximadamente 0,5 por ciento en peso hasta aproximadamente 20 por ciento en peso.

10 7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las partículas se forman mezclando una disolución acuosa de hexametenotetraamina con la mezcla de sol de alúmina y aluminosilicato dispersado, introduciendo gota a gota la mezcla resultante en un aceite formador, y recogiendo las partículas esféricas resultantes.

15 8.- Un método para preparar un catalizador que tiene un tamaño y una forma prefijados.

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

La presente Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 NOV. 1967

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por todo

R.E.

23.10.1967

- 28 -