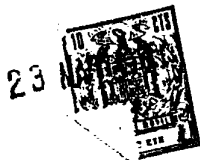


338413

P.- 34.499

P 6124 Sp



338413

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.  
V., entidad holandesa, establecida en 30, Carel van Bylandt-  
laan, La Haya, Holanda., por  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA ZEOLITA"

=====

La presente invención se refiere a un nuevo proce-  
dimiento para preparar una zeolita en forma hidrogenada, ade-  
cuada para la conversión de hidrocarburos y para la prepara-  
ción de catalizadores que contienen uno o más metales y/o  
5 compuestos metálicos. La invención se refiere también a los  
catalizadores obtenidos, y a procedimientos para convertir  
hidrocarburos, en los que se usan los catalizadores de la  
invención.

Entre los procedimientos antes mencionados se in-  
10 cluye el craqueo catalítico, en particular el hidrocraqueo,



la hidroisomerización de hidrocarburos alifáticos insaturados, la preparación de propano y butanos, y la isomerización de hidrocarburos alifáticos saturados bajo la protección de hidrógeno.

5                   Estos procedimientos ya son conocidos por sí mismos en la literatura, y por lo general se efectúan con ayuda de catalizadores del tipo antes mencionado.

10                   Para muchos de los procedimientos antes mencionados es beneficioso tener la zeolita, siempre que sea posible, en la forma llamada H, o forma ácida.

15                   Tales zeolitas consisten en silicatos de aluminio cristalinos que han sido liberados, total o parcialmente, de sus cationes metálicos, habiendo sido reemplazados estos cationes por iones hidrógeno; de ahí el nombre de "forma H" o "forma ácida".

                  Para conseguir ésto, la zeolita se trata por lo general con un ácido, o con un compuesto amónico.

20                   Aunque con este tratamiento se obtenía usualmente un perfeccionamiento considerable de sus propiedades como catalizador, se halló que aún se podían perfeccionar más las conversiones de los hidrocarburos.

25                   Un objeto de la presente invención es obtener un perfeccionamiento de esta clase. Se ha hallado que, sorprendentemente, una combinación de los tratamientos antes mencionados, que sirven ambos para el mismo fin y por tanto, en rigor, son alternativas independientes, efectúa un perfeccionamiento mejor que cualquiera de los tratamientos previos solo.

30                   Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para preparar una zeolita en forma hidrogenada, que es



adecuada como catalizador para la conversión de hidrocarburos , el cual procedimiento comprende reemplazar los cationes metálicos de una zeolita por iones hidrógeno, tratando la zeolita con un ácido y con un compuesto amónico.

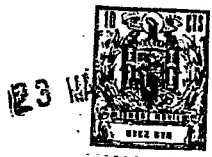
5 Son ejemplos de zeolitas que se pueden usar como materiales de partida la mordenita, particularmente el producto sintético; ptilolita y dachiardita. Un ejemplo de mordenita sintética especialmente preferida es el producto vendido por Norton Company bajo el nombre de Zeolon.

10 En el tratamiento se puede aplicar como ácido cualquier ácido común, tanto inorgánico como orgánico. Se usa preferiblemente un ácido que a 25°C posea una constante de disociación mayor que  $2,0 \times 10^{-5}$ . Como ejemplos más preferidos se pueden mencionar los ácidos minerales usuales,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  y  $HCl$ , con los que se obtuvieron los mejores resultados. Si se desea se pueden usar también mezclas de ácidos.

15 Por lo general, estos ácidos se usan en forma de solución, preferiblemente solución acuosa. La concentración de estas soluciones se pueden elegir dentro de límites muy amplios, aunque por lo general se da preferencia a las soluciones de 0,1 a 10 N, en particular a las que tienen una normalidad entre 0,5 y 6, por ejemplo de 1 a 2 N, con las que se han conseguido en la práctica resultados particularmente favorables.

20 En el procedimiento según la invención se pueden aplicar también como ácidos sustancias que posean iones hidrógeno intercambiables, tal como poliésteres carboxílicos e intercambiadores de iones.

30 La temperatura y presión a que se efectúa el tra-



tamiento con ácido pueden variar entre límites muy amplios. Sin embargo, este tratamiento se efectúa preferiblemente a presión atmosférica o próxima a la atmosférica, y a una temperatura de 50 a 150°C, pero más preferiblemente en el punto de ebullición de la mezcla que contiene ácido con la que se efectúa el tratamiento.

Como compuesto amónico se puede aplicar cualquier compuesto amónico, tanto orgánico como inorgánico.

En esta descripción y en las reivindicaciones adjuntas se entiende por "compuesto amónico" cualquier compuesto o mezcla de compuestos que pueda formar iones amonio.

La parte amónica de este compuesto puede consistir, por ejemplo, en  $\text{NH}_4$ , un grupo mono-, di-, tri- o tetra-alcoholalquenil-, aril-, aralcohol-, alcaril-amonio, o un grupo hidrazonio.

Preferiblemente, la parte amónica de este compuesto es un grupo  $\text{NH}_4$ .

En lo que respecta a la parte aniónica del compuesto amónico, puede ser, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, carbonato, bicarbonato, sulfato, fosfato, sulfuro, tiocianato, ditiocarbamato, peroxisulfato, acetato, hidróxido, benzoato, carbamato, sesquicarbonato, citrato, ditionato, galato, nitrato, nitrito, formiato, propionato, butirato, valerato, lactato, malonato, oxalato, palmitato, tartrato y similares.

Se usan preferiblemente compuestos amónicos neutros, es decir, no ácidos. Además, se da preferencia en particular a los compuestos amónicos inorgánicos simples, sobre todo los compuestos de  $\text{NH}_4$  tales como  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , sulfatos de  $\text{NH}_4$ , fosfatos de  $\text{NH}_4$ , etc.

338413



Si se desea, se pueden usar mezclas de compuestos amónicos.

El tratamiento con compuesto amónico se efectúa preferiblemente con ayuda de una solución del compuesto.

5 Como disolvente se puede usar cualquier disolvente polar. Preferiblemente se usa agua como disolvente.

Respecto a la concentración de la solución, se puede decir que puede variar entre muy amplios límites. Se aplican preferiblemente soluciones que sean de 0,1 a 40 N, tal como de 0,1 a 20 N, por ejemplo de 1 a 2 N, con las que se obtuvieron muy buenos resultados.

15 El tratamiento con el compuesto amónico se puede efectuar, en principio, a cualquier presión, pero se efectúa preferiblemente a presión atmosférica o próxima a la atmosférica.

La temperatura a que se efectúa el tratamiento con la solución del compuesto amónico puede variar, en principio, entre límites muy amplios. El tratamiento se efectúa preferiblemente a una temperatura de 0 a 100°C, y en particular a una temperatura de 5 a 40°C, tal como, por ejemplo, a temperatura ambiente, a la que se obtuvieron excelentes resultados.

25 Puede ser ventajoso repetir el tratamiento con ácido, o con el compuesto amónico, una o varias veces, o incluso repetir ambos tratamientos varias veces.

También puede ser deseable aplicar después de cualquiera de las clases de tratamiento, y preferiblemente después de ambas clases de tratamiento, un tratamiento de secado, por ejemplo a una temperatura de 100 a 150°C.

30 Si se desea, este tratamiento de secado puede estar



seguido, o reemplazado, por calcinación, lo que a menudo es ventajoso. Esta calcinación se puede efectuar a cualquier temperatura adecuada, pero se efectúa preferiblemente a una temperatura de 400 a 700°C; en particular, a una temperatura de 450 a 550°C, por ejemplo 500°C, se han obtenido excelentes resultados.

Sin embargo, también se puede eliminar el radical N del vehículo del catalizador durante la reacción de conversión, si la reacción de conversión se efectúa a temperatura mayor de 400°C.

Se ha hallado que es ventajoso efectuar el tratamiento con el compuesto amónico todas las veces necesarias y/o durante un tiempo suficientemente largo para que el material vehículo a tratar ya no desprenda metal alcalino, o al menos ya no desprenda metal alcalino en cantidades detectables por medios analíticos.

En principio, es posible efectuar ambos tratamientos en una etapa, es decir, tratar el vehículo con una solución que contiene tanto el ácido como el compuesto amónico, pero se da preferencia a los tratamientos independientes.

Cualquier orden de tratamientos conduce a un catalizador perfeccionado. Se prefiere efectuar el tratamiento con ácido antes que el tratamiento con el compuesto amónico.

Las zeolitas tratadas según la invención son adecuadas como catalizadores para la conversión de hidrocarburos. Se pueden usar como tales, o después de incorporar un metal o compuesto metálicos, preferiblemente metal o compuestos metálicos que tengan propiedades de hidrogenación.

En principio, como metal o compuesto metálico preferido se puede elegir cualquier metal o compuesto metálico



con propiedades de hidrogenación. También se pueden aplicar mezclas de estos metales y/o compuestos metálicos. En particular, son elegibles los metales de los grupos VIII, VI y IB de la tabla periódica de los elementos.

5                   Se obtienen resultados muy favorables aplicando Pt, Pd, Ni, Mo o combinaciones de ellos.

10                   Los metales y/o compuestos metálicos que poseen propiedades de hidrogenación se incorporan en la zeolita, por lo general, después de haberse efectuado los tratamientos con ácido y amonio. Si se desea, también se puede hacer esto antes de, o durante, estos tratamientos.

15                   Los catalizadores preparados según la invención presentan la ventaja de ser fáciles de regenerar. Aunque estos catalizadores son extraordinarios, debido a su tiempo de vida particularmente largo, su regeneración o reactivación puede ser necesaria o deseable de cuando en cuando. Esta regeneración o reactivación se puede efectuar de forma muy sencilla, quemando el catalizador a temperatura elevada, si es necesario con subsiguiente calcinación. La combustión se efectúa por lo general con defecto de oxígeno (o aire, o nitrógeno al que se ha añadido oxígeno), a una temperatura no mayor que 550 a 600°C; por lo general, es suficiente e incluso deseable aplicar temperaturas no mayores que 400 a 500°C. La calcinación se efectúa usualmente a una temperatura de 400 a 700°C, y preferiblemente de 450 a 550°C. Después de esta regeneración es usual activar el catalizador con hidrógeno, antes de usarlo de nuevo en el procedimiento.

25                   Como se ha indicado antes, es posible efectuar diversas conversiones con ayuda del nuevo catalizador perfeccionado. Se ha hallado que con los catalizadores de la invención

30



se consiguen mejores conversiones que con los catalizadores basados en zeolitas no tratadas según la invención.

5 En las conversiones de hidrocarburos se puede elegir como material de partida cualquier hidrocarburo con al menos 4 átomos de carbono. Usualmente no se elegirán hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos, o fracciones de aceite hidrocarbonado, que hiervan por encima de 600°C. Preferiblemente, se someten a conversión hidrocarburos con de 4 a 10 átomos de carbono por molécula.

10 Sin embargo, la invención ha resultado ser muy útil en procedimientos de isomerización, entendiéndose por ello procedimientos para convertir hidrocarburos en hidrocarburos más ramificados. En tales isomerizaciones, usando catalizadores que contienen un metal con propiedades de hidrogenación, se obtuvieron los resultados más sorprendentes.

15 Se ha hallado que, sorprendentemente, en estas isomerizaciones aumenta considerablemente la conversión como consecuencia de la técnica de tratamiento descrita, según la invención, al tiempo que se mantiene una selectividad elevada (usualmente mayor que 95%).

20 En particular, los catalizadores de la invención, según la invención, permiten isomerizar parafinas en presencia de hidrógeno; cualquier compuesto insaturado alifático presente, tal como olefinas, es convertido entonces en isoparafinas.

25 Cuando se usa hidrógeno para proteger al catalizador frente a la degeneración, es posible también elegir como material de partida fracciones olefinicas que son convertidas en isoparafinas. De forma análoga se pueden isomerizar y, si se desea, hidrogenar, grupos alcohol y alqueno de



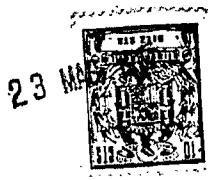
alcohol- y alquenal-aromáticos, respectivamente. Además, por el procedimiento según la invención se pueden isomerizar compuestos nafténicos.

5 El procedimiento de isomerización en el que se aplica un catalizador según la presente invención, para isomerizar hidrocarburos con de 4 a 10 átomos de carbono por molé-  
cula, se efectúa por lo general a una temperatura de reacción de 150 a 300°C, preferiblemente de 230 a 280°C, tal como aproximadamente 250°C. La presión de trabajo puede variar entre  
10 amplios límites. Se aplica preferiblemente una presión de trabajo de 3 a 50 kg/cm<sup>2</sup>, tal como de 10 a 40 kg/cm<sup>2</sup>, por ejemplo 30 kg/cm<sup>2</sup>, con la que se obtuvieron resultados muy buenos. La velocidad espacial del material a convertir depende de las condiciones de reacción elegidas, y usualmente es  
15 de 0,5 a 10 kg, particularmente de 1 a 5 kg de material de partida por kg de catalizador por hora. La relación molar entre hidrógeno y material de partida puede variar también entre límites muy amplios, y usualmente es de 0,5:1 a 10:1.

20 Por los procedimientos de isomerización se pueden isomerizar también ceras parafínicas, formando, por ejemplo, materiales adecuados para preparar aceites lubricantes.

25 Para la preparación de propano y butanos por hidrocrackeo, en la que se aplica un catalizador según la presente invención, se pueden elegir como materiales de partida hidrocarburos que hiervan por debajo de 350°C, tal como gaso-  
linas y querosenos. La temperatura de reacción está comprendida por lo general entre 200 y 450°C, preferiblemente entre 350 y 400°C si se aplica mordenita de Ni, y preferiblemente entre 275 y 350°C si se aplica mordenita de Pt.

30 La presión de trabajo se elige usualmente por enci-



ma de 10 kg/cm<sup>2</sup>. Se han obtenido resultados favorables a presiones de 20 a 100 kg/cm<sup>2</sup>. Si se desea, se pueden aplicar presiones aún mayores.

5 La velocidad espacial del material a hidrocraquear depende de las condiciones de reacción elegidas, y usualmente es de 0,1 a 10 kg, particularmente de 0,5 a 2 kg de material de partida por kg de catalizador por hora.

10 La relación entre hidrógeno y material de partida se puede elegir entre límites muy amplios, y usualmente es de 100 a 10.000 litros normales de hidrógeno por litro de material de partida, preferiblemente de 400 a 2500 litros normales.

15 Los catalizadores según la invención, que llevan incorporado un metal o compuestos metálicos que tienen propiedades de hidrogenación, son adecuados para su uso en el hidrocraqueo, en el sentido más amplio de la palabra. No solo se puede efectuar la preparación, antes mencionada, de propano y butanos bajo condiciones severas, sino también el hidrocraqueo en ligero grado; así, por ejemplo, con ayuda  
20 del procedimiento según la invención se puede perfeccionar por hidrocraqueo el punto de turbidez de un gas oil. Son materiales adecuados para este fin las fracciones de aceite hidrocarbonado que tienen un intervalo de ebullición de 150 a 500°C, en particular de 150 a 350°C. La temperatura de reacción es generalmente de 200 a 450°C, preferiblemente de 350  
25 a 400°C. Generalmente se elige una presión de trabajo mayor que 20 kg/cm<sup>2</sup>; por ejemplo, se obtuvieron buenos resultados entre 75 y 125 kg/cm<sup>2</sup>. La velocidad espacial del material de partida es, por lo general, de 0,1 a 10, y preferiblemente  
30 de 0,5 a 2 kg por kg de catalizador por hora.



Por cada litro de material de partida se hacen pasar de 100 a 10.000 litros normales, preferiblemente de 400 a 2500 litros normales, de hidrógeno.

5 Un catalizador de hidrocrqueo preferido es el que contiene MoS como compuesto metálico activo.

Los procedimientos antes mencionados se pueden efectuar de forma continua, semi-continua o discontinua.

10 En los ejemplos 1 a 5 se expone la preparación de catalizadores según la invención, y procedimientos de conversión en que se usan los catalizadores.

Ejemplo 1

15 Se usaron siete métodos diferentes para preparar catalizadores de mordenita de Pt. El primer método se describe en detalle a continuación; para mayor brevedad, en los otros métodos solo se indica en qué sentido o sentidos difieren del primero.

20 El material de partida fué siempre 1 kg de mordenita de Na (vendida por Norton Company con el nombre de Zeolon). El tamaño de partícula de este material varió entre 0,2 y 0,6 mm.

En el primer método, la mordenita de Na se hirvió con 10 litros de HCl acuoso 2 N, bajo un condensador de reflujo, a presión atmosférica, durante 1 hora.

25 La materia sólida se separó por filtración, y se lavó cinco veces con 5 litros de agua desmineralizada (pH de 6 a 7), se lavó luego con una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 N, hasta que ya no se pudieron detectar más iones Na en el líquido de lavado. El producto lavado se secó en aire a 120°C durante 3 horas, y luego se calentó en aire a 500°C durante 30 3 horas. A la mordenita H así obtenida se proporcionó Pt por

23 MAY



intercambio de iones. Después de filtrar, el catalizador se lavó con 2,5 litros de agua desmineralizada, se secó a 120°C durante 3 horas, y finalmente se calcinó a 500°C durante 3 horas. El producto terminado contenía 0,5% en peso de Pt.

5 En el segundo método, el producto, después del tratamiento con HCl, se secó (3 horas a 120°C) y se calcinó (3 horas a 500°C).

En el tercer método se repitió el tratamiento con HCl, se secó el producto, y se calcinó.

10 En el cuarto método solo se repitió el tratamiento con HCl.

En el quinto método, la mordenita de Na se trató primero con la solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 N, se secó y se calcinó, tras lo cual se dió dos veces un tratamiento con HCl, seguido de nuevo por secado y calcinación (todo ello bajo las condiciones antes mencionadas).

En el sexto método se prescindió del tratamiento con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

20 En el séptimo método no se aplicó tratamiento con HCl, y la mordenita de Na tratada con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  no fué secada ni calcinada.

Después, con los siete catalizadores de mordenita de Pt así obtenidos (después de activarlos haciendo pasar a través de ellos 2000 litros normales de hidrógeno por litro de catalizador, durante 1 hora), se isomerizó n-pentano a 230°C, a presión de 30 kg/cm<sup>2</sup> y con relación molar entre hidrógeno y pentano igual a 2,5. Se hizo pasar 1 kg de pentano por hora por kg de catalizador. Se efectuó una segunda serie de experimentos a 250°C, bajo condiciones por lo demás iguales.

30

338415



En la siguiente tabla se indican esquemáticamente, en la mitad superior, los diversos métodos de preparación del catalizador, y en la mitad inferior se relacionan los resultados de los experimentos de isomerización.

5

Tabla 1

	<u>Método de tratamiento del vehículo</u>	<u>Método de preparación del catalizador</u>							
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	
	Acido	+	+	++	++	-	+	-	
	Secado/calcinación	-	+	+	-	-	+	-	
10	Sal amónica	+	+	+	+	+	-	+	
	Secado/calcinación	+	+	+	+	+	-	-	
	Acido	-	-	-	-	++	-	-	
	Secado/calcinación	-	-	-	-	+	-	-	
	<u>Temperatura de isomerización, 230°C:</u>								
15	Conversión del pentano	32	32	44	-	28	12	15	
	Relación iso/normal en el producto de reacción	0,47	0,46	0,78	-	0,39	0,13	0,18	
	<u>Temperatura de isomerización, 250°C:</u>								
	Conversión del pentano	60	62	67	61	59	38	39	
20	Relación iso/normal en el producto de reacción	1,5	1,6	2,0	1,6	1,4	0,6	0,6	

Por la tabla anterior se vé muy claramente que al isomerizar pentano en presencia de catalizadores de mordenita de Pt. preparados por un procedimiento según la presente invención (N<sup>os</sup> 1 a 5) se obtuvo una conversión considerablemente mayor que con catalizadores preparados por técnicas conocidas (n<sup>os</sup> 6 y 7).

Ejemplo 2

30 Para preparar propano y butanos, una fracción de cabezas de destilación directa, de Kuwait, que hervía por de-



bajo de 72°C, de la que se habían separado el benceno y compuestos de azufre, se hizo pasar sobre un catalizador de mordenita de Pt preparado por el método nº 1 del Ejemplo 1. La conversión se efectuó a 320°C y a una presión de 30 kg/cm<sup>2</sup>.

5 Se hizo pasar 1 kg de "cabezas" por kg de catalizador, por hora. La relación molar entre hidrógeno y "cabezas" fué igual a 2,5.

En la tabla siguiente se indican (en tanto por ciento en peso) la composición de la alimentación y la del producto de reacción formado al cabo de 1 y 10 horas de experiencia.

Tabla 2

	<u>Alimentación</u>	<u>1ª hora de experiencia</u>	<u>10ª hora de experiencia</u>	
15	Hidrocarburos C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub>	-	10,6	10,4
	Propano	-	45,0	47,5
	Isobutano	-	20	18,6
	n-butano	1,2	20,3	19,5
	Isopentano	14,3	2,6	2,6
20	n-pentano	24,5	1,5	1,4
	2,2-dimetilbutano	0,4	-	-
	2,3-dimetilbutano	3,4	-	-
	2-metilpentano	12,7	-	-
	3-metilpentano	10,3	-	-
25	n-hexano	28,2	-	-
	Ciclohexano )	5,0	-	-
	Metilciclopentano )			

Ejemplo 3

30 Se hirvió 1 kg de mordenita de Na con 10 litros de HCl 1 N, bajo un condensador de reflujo, durante 3 horas. La



23

materia sólida se separó por filtración y se lavó cinco veces con 5 litros de agua desmineralizada (pH de 6 a 7), se trató luego con solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 N, hasta que ya no se pudieron detectar más iones Na en el líquido de lavado. Se

5       secó el producto a 120°C durante 3 horas. Después de intercambiaron los iones  $\text{NH}_4$  de la mordenita de  $\text{NH}_4$  obtenida, con iones níquel, por percolación con 5,79 litros de una solución de acetato de níquel 0,5 molar. Se lavó el producto con agua desmineralizada hasta que ya no se pudieron detectar más iones níquel en el líquido de lavado. Luego se secó el producto

10       a 120°C durante 3 horas, y se calcinó a 500°C durante 3 horas.

El catalizador así preparado se aplicó en el hidrocrackeo de un gas oil que tenía un intervalo de ebullición de 150 a 350°C. Este gas oil se convirtió a una presión de

15       100 kg/cm<sup>2</sup> y temperatura de reacción de 350°C. Se hizo pasar 1 litro de gas oil por litro de catalizador por hora. Se hicieron pasar 2000 litros de hidrógeno en condiciones normales por litro de gas oil. El punto de turbidez de la fracción de

20       250 a 350°C de la alimentación era igual a -9°C. siendo menor de -33°C el de la fracción de 250 a 350°C del producto de reacción. El rendimiento de gas oil (intervalo de ebullición de 250 a 350°C) fué igual a 45,7% en peso, calculado sobre todo el introducido. Calculado sobre el peso de la fracción introducida de 250 a 350°C de la alimentación, el rendimiento fué

25       igual a 61% en peso.

El rendimiento de gasolina (intervalo de ebullición de 15 a 80°C) fué igual a 8,8% en peso. la relación iso/normal del pentano fué 3,5.

Ejemplo 4

30       Con un catalizador de mordenita de Ni, preparado

338413

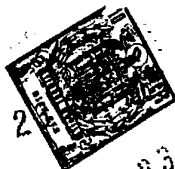


como se describe en el Ejemplo 3, se hidrocraqueó una nafta de destilación directa (120 a 160°C), de Kuwait, a presión de 75 kg/cm<sup>2</sup>, con velocidad espacial de 1 litro de nafta por litro de catalizador por hora, para preparar propano y butanos y una gasolina ligera. La relación hidrógeno/nafta fué igual a 2000 litros normales por litro.

A una temperatura de reacción de 400°C, el producto de reacción contenía 49,8% en peso de propano y butanos, con una relación C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> igual a 1,77. El rendimiento de gasolina en este experimento fué igual a 44,2% en peso. La relación iso/normal de la fracción C<sub>5</sub> fué 4,5.

#### EJEMPLO 5

Se hirvió 1 kg de mordenita de Na con 10 litros de HCl 1 N, bajo un condensador de reflujo, durante 3 horas. La materia sólida se separó por filtración y se lavó cinco veces con 5 litros de agua desmineralizada (pH de 6 a 7), se trató luego con solución acuosa de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1 N, hasta que ya no se pudieron detectar más iones Na en el líquido de lavado. El producto se secó a 120°C durante 3 horas. Luego se impregnó el producto con una solución al 3,6% en peso de molibdato amónico en agua. El producto obtenido se secó a 120°C durante 3 horas, y se calcinó a 500°C durante 3 horas. El producto obtenido presentó un contenido de molibdeno de 4,0% en peso. Este producto fué sulfurado, aumentando la temperatura, en un periodo de 4 horas, desde 20 hasta 375°C, en presencia de una mezcla gaseosa que contenía 87,5% en volumen de hidrógeno y 12,5% en volumen de sulfuro de hidrógeno, a presión de 10 atm. manom. Cuando se alcanzó la temperatura de 375°C, se mantuvo esta temperatura durante 1 hora. El catalizador sulfurado obtenido se usó para el hidrocraqueo de un gas oil



23 MAR 1957

con intervalo de ebullición de 150 a 350°C, bajo las condiciones descritas en el Ejemplo 3.

5 El punto de turbidez de la fracción de 250 a 350°C del producto de reacción fué menor que -33°C. El rendimiento de gas oil (intervalo de ebullición de 250 a 350°C) fué igual a 57,1% en peso, calculado sobre el total introducido. Calculado sobre el peso de la fracción introducida de 250 a 350°C de la alimentación, el rendimiento fué 75,4% en peso.

10 El rendimiento de gasolina (intervalo de ebullición de 15a 80°C) fué 3,8% en peso (calculado sobre la alimentación total). La relación iso/normal en la fracción C<sub>5</sub> fué 2,3.

#### Ejemplo 6

15 Con ayuda de un procedimiento según la invención, se isomerizó una mezcla consistente sustancialmente en pentanos y hexanos, en presencia de hidrógeno, y con ayuda de un catalizador consistente en 0,5% en peso de platino sobre mordenita sintética tratada según la invención (método del Ejemplo 1, experimento 3). Después de haber transcurrido esta reacción de isomerización durante un tiempo considerable, y de haber permanecido constante la composición del producto de reacción, y de haberse hallado que la actividad del catalizador no declinaba, se interrumpió la reacción y se desactivó artificialmente el catalizador, ensuciándolo con depósitos de carbono. El resultado de esta intervención fué que el catalizador quedó totalmente inactivo, lo que no habría sucedido bajo condiciones normales de funcionamiento hasta pasado un tiempo de reacción muy largo, que en este caso (destinado a ser un ensayo de aptitud para la regeneración) habría sido demasiado largo.

20

25

30



Luego se regeneró el catalizador desactivado, quemando el carbono a 400°C con ayuda de una corriente de nitrógeno a la que se había añadido 0,5% en volumen de oxígeno, tras lo cual se calcinó en aire a 500°C durante 1 hora, para ser reducido con hidrógeno a la misma temperatura, de la forma usual (según el Ejemplo 1).

Después de esta regeneración se volvió a poner el catalizador en el reactor, y se reanudó la reacción de isomerización, con la misma mezcla de pentanos y hexanos.

Los resultados de los diversos experimentos de isomerización, efectuados todos a 260°C, con una presión de trabajo de 30 atm. una relación molar hidrógeno/alimentación igual a 2,5, y un peso de alimentación por hora por unidad de peso de catalizador igual a 1, se han relacionado en la tabla siguiente.

Tabla 3

Constituyentes	Composición			
	Alimentación	Catalizador nuevo	Catalizador desactivado	Catalizador regenerado
Hidrocarburos con menos de 5 átomos de carbono	1,2	6,8	5,0	7,1
Isopentano	14,3	26,1	14,4	26,8
n-pentano	24,5	12,7	22,6	13,3
2,2-dimetilbutano	0,4	10,2	0,5	10,0
2,3-dimetilbutano	3,1	4,9	3,5	4,7
2-metilpentano	13	18,3	13,3	17,7
3-metilpentano	10,3	10,6	10,3	10,2
n-hexano	28,2	8,8	26,3	8,8
Metilciclopentano + ciclo-hexano	5,0	1,6	4,1	1,4



De esta tabla se deduce que el catalizador desactivado deja pasar a la alimentación casi sin cambiarla, mientras que después de la regeneración la composición del producto de reacción es prácticamente idéntica a la del producto de reacción obtenido con el catalizador nuevo, de manera que, por tanto, la aptitud del catalizador para ser regenerado resultó ser buena.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, con fecha 25 de Marzo de 1966, bajo el número 66.03927 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 de Patente de Invención en España por Veinte años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento para la preparación de una zeolita en forma hidrogenada, que es adecuada como catalizador para la conversión de hidrocarburos, el cual procedimiento comprende reemplazar los cationes metálicos de una zeolita por iones hidrógeno, por tratamiento de la zeolita con un ácido y con un compuesto amónico.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde la zeolita es tratada independientemente con un ácido y con un compuesto amónico.

3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, donde la zeolita es tratada primero con el ácido y luego



23

con el compuesto amónico.

4<sup>o</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, donde al menos uno, y preferiblemente ambos tratamientos, se aplican varias veces.

5           5<sup>o</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, donde después de al menos uno de los tratamientos la zeolita es secada y/o calcinada.

10           6<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 5, donde la calcinación se efectúa a una temperatura de 400 a 700°C, preferiblemente de 450 a 550°C.

7<sup>o</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, donde el ácido es cloruro de hidrógeno, ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

15           8<sup>o</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el ácido es usado en forma de solución acuosa.

9<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8, donde la concentración de la solución es de 0,1 a 10 N, preferiblemente de 0,5 a 6 N.

20           10<sup>o</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el tratamiento con la solución de ácido se efectúa a una temperatura de 50 a 150°C, y preferiblemente al punto de ebullición de la solución de ácido.

25           11<sup>o</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde se usa nitrato amónico como compuesto amónico.

30           12<sup>o</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el compuesto amónico se aplica en forma de solución en agua, de concentración entre 0,1 y 20 N.



13<sup>o</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el tratamiento con el compuesto amónico se efectúa a una temperatura de 0 a 100°C, preferiblemente de 5 a 40°C.

5           14<sup>o</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el tratamiento con el compuesto amónico se aplica hasta que la zeolita ya no desprende metal alcalino.

10           15<sup>o</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la zeolita a tratar es una mordenita sintética.

15           16<sup>o</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde se incorpora en la zeolita un metal de propiedades de hidrogenación, o un compuesto del mismo.

17<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 16, donde el metal pertenece a los grupos I B, VI u VIII de la tabla periódica de los elementos.

20           18<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 17, donde el metal es platino, paladio, níquel, molibdeno, o una combinación de ellos.

25           19<sup>o</sup>.- Procedimiento para preparar un catalizador para conversión de hidrocarburos, que comprende tratar una mordenita sintética con una solución acuosa de un ácido, lavar la mordenita con agua, y tratarla con una solución acuosa de un compuesto amónico, secar y calcinar el producto, y tratar la mordenita hidrogenada obtenida con una solución de un compuesto de un metal que tiene propiedades de hidrogenación, lavar con agua el producto obtenido, y secarlo y calcinarlo.

30           20<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 19, donde



el metal de propiedades de hidrogenación es platino.

21º.- Procedimiento según la reivindicación 19, donde el metal de propiedades de hidrogenación es níquel.

5 22º.- Procedimiento según la reivindicación 19, donde el metal de propiedades de hidrogenación es molibdeno.

23º.- Procedimiento según la reivindicación 19, donde el metal de propiedades de hidrogenación es molibdeno, y el catalizador está sulfurado.

10 24º.- Procedimiento para preparar una zeolita en forma hidrogenada, que es adecuada como catalizador para la conversión de hidrocarburos, donde los cationes metálicos de la zeolita son reemplazados por iones hidrógeno, por tratamiento de la zeolita con un ácido y con un compuesto amónico, como se ha descrito en los ejemplos.

15 25º.- Procedimiento para convertir hidrocarburos, donde se usa un catalizador según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

20 26º.- Procedimiento para isomerizar hidrocarburos alifáticos de cadena rectilínea, en presencia de hidrógeno, donde se usa un catalizador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones. 1- 24.

27º.- Un procedimiento para la preparación de una zeolita.

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

Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

23 MAR 1967

Madrid,

338413

P. A.

*Alberto de Azavedo*  
Alberto de Azavedo  
P. A. de Azavedo

PSO/.

18-3-67