



27

P = 35.404

U. S. 555.716

341441

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY,

entidad / ~~UN ESTABLECIMIENTO~~ norteamericana

con domicilio en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América,

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA HIDROCRAQUEAR SELECTIVAMENTE
HIDROCARBUROS DE CADENA RECTA CONTENIDOS EN UN
MATERIAL DE ALIMENTACION HIDROCARBONADO"
(Clase Internacional C10g)

27 JUL 1967



La presente invención se refiere a la separación de hidrocarburos de cadena rectilínea de materiales de alimentación derivados del petróleo, mediante su conversión selectiva en presencia, de hidrógeno. Más en particular, se refiere a un procedimiento de hidrocraqueo selectivo, que se efectúa en presencia de un aluminosilicato cristalino que contiene metal de tierras raras, y que tiene unas aberturas de poro de diámetro menor que 6 unidades angstrom, preferiblemente aproximadamente 5 angstroms.

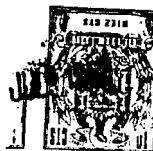
La conversión y mejora de hidrocarburos con catalizadores de zeolita de aluminosilicato cristalino es ahora bien conocida en la técnica. El uso de estos materiales para fines tales como el hidrocraqueo ha sido dirigido generalmente a materiales de alimentación típicos derivados del petróleo, tal como gas oils, etc, que habitualmente son convertidos en productos de menor punto de ebullición, útiles como gasolina. Las zeolitas cristalinas empleadas para tales fines tienen usualmente aberturas de poro uniformes de aproximadamente 6 a 15 angstroms, y por tanto no son selectivas; es decir, sustancialmente todas las moléculas de alimentación son admitidas en la estructura porosa de la zeolita, y convertidas. Para muchos fines, se desea el hidrocraqueo selectivo de una especie molecular concreta de la alimentación, con exclusión sustancial de las otras. Por ejemplo, el perfeccionamiento del índice de octano de fracciones de nafta se puede efectuar por hidrocraqueo selectivo de solo los hidrocarburos de cadena rectilínea (por ejemplo olefinas, parafinas, etc.) que tienden a producir

19.7.67

- 2 -

341441

127



pocos octanos, separando después los productos hidrocraqueados y recuperando finalmente un producto de mayor índice de octano. El hidro craqueo selectivo de los hidrocarburos de cadena rectilínea contenidos en fracciones
5 de aceite lubricante o gas oil es también valioso, con el fin de reducir el punto de vertido o de desparafinar. El uso de una zeolita cristalina no selectiva, de poros grandes (por ejemplo de 6 a 15 angstroms) para tales fines es ineficaz en gran parte, ya que las moléculas de
10 alimentación deseadas (por ejemplo aromáticos) son admitidas en los poros de la zeolita y convertidas, junto con los hidrocarburos de cadena rectilínea.

Con referencia específica a la mejora de fracciones de nafta para ser incluidas en la gasolina para
15 motores, de gran calidad, necesaria para los automóviles modernos, es habitual perfeccionar el índice de octano, y la "limpieza", o propiedades de formación de gomas, mediante procedimientos tales como reformación térmica o catalítica. El grado de perfeccionamiento del índice de
20 octano por reformación está limitado usualmente por la formación de coque y gas a medida que aumenta la temperatura de reacción. Análogamente, el perfeccionamiento del índice de octano de naftas olefínicas por otros medios, es a menudo infructuoso; por ejemplo, el craqueo
25 catalítico tiene como resultado una gran producción indeseable de gas y coque, y la hidrorrefinación produce una pérdida en el índice de octano. Los intentos para resolver estos problemas han implicado generalmente una o más técnicas de hidrogenación, tal como hidro craqueo, hidrorreforma-
30 ción, hidrodeshidratación, etc, procedi-



mientos que tienden a formar menores cantidades de coque y gas seco, al mismo tiempo que producen un producto de índice de octano perfeccionado. Sin embargo, el uso indiscriminado del hidrocraqueo, por ejemplo, resulta a menudo contraproducente, ya que se forman productos que hierven por debajo del intervalo de la nafta, y así se reduce el rendimiento de nafta. La hidrorreformación, o reformación catalítica, tampoco es práctica con ciertas alimentaciones de nafta, por ejemplo naftas de coquizador, que contienen cantidades apreciables de azufre, nitrógeno y diolefinas, debido, de nuevo, a la excesiva cantidad de coque producida y a la rápida desactivación del catalizador. La hidrorreformación catalítica, que se basa en la formación de aromáticos para perfeccionar el índice de octano, es ineficaz con alimentaciones que tienen baja concentración de cicloparafinas.

En vista de los anteriores problemas, se observará que sería muy de desear conseguir un procedimiento de conversión selectiva, capaz de separar los componentes de la alimentación de nafta que producen bajo índice de octano, con la mínima conversión de componentes que producen alto índice de octano. Por tanto, la separación de los componentes de pocos octanos tendría como resultado el refuerzo del índice de octano de la nafta, sin alteración apreciable del intervalo de ebullición.

Respecto al desparafinado de las alimentaciones parafínicas, tal como materiales para lubricantes, destilados medios y similares, para reducir el punto de vertido y/o el punto de turbidez, se dispone actualmente de diversos medios, incluyendo extracción, adsorción, etc.

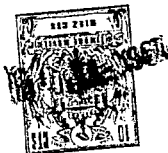
341441



En el caso de la adsorción con "tamices moleculares", se encuentran ciertas dificultades en la separación a gran escala de parafinas normales e hidrocarburos de cadena ramificada y cíclicos. Por ejemplo, usualmente es necesario emplear un procedimiento cíclico en dos etapas, donde las parafinas normales son primero adsorbidas selectivamente, y luego desorbidas en una operación independiente. Tales procedimientos cíclicos son relativamente caros, debido a la frecuencia con que se ha de desorber el tamiz. Además, los métodos de desorción de que se dispone actualmente solo son parcialmente eficaces, ya que la selectividad y capacidad disminuyen rápidamente con el uso, al acumularse depósitos carbonosos sobre el adsorbente. Se requiere una regeneración frecuente.

El presente procedimiento para separar hidrocarburos de cadena rectilínea implica el uso de ciertos tipos de zeolitas de aluminosilicato cristalinas, que tienen aberturas de poro uniformes menores que 6, y preferiblemente de aproximadamente 5 unidades angstrom. La naturaleza exacta de las zeolitas aquí usadas será descrita más adelante en detalle. Primero se deben observar las diferencias entre el presente procedimiento y los de la técnica anterior. El presente procedimiento difiere de los métodos anteriores de adsorción en que los tamices moleculares son empleados para efectuar la conversión química de las parafinas normales, de manera selectiva, a diferencia de las separaciones mecánicas. Esta conversión selectiva se consigue en presencia de hidrógeno, en condiciones críticas de temperatura, presión, caudal de alimentación y caudal de hidrógeno. El presente procedimiento

341441



tiene numerosas ventajas sobre los procedimientos anteriores que han sido propuestos para el desparafinado de aceites hidrocarbonados. Las parafinas normales, que de otra forma habrían sido absorbidas por el material de tamiz molecular, son convertidas continuamente en productos gaseoso de menor punto de ebullición, que no son retenidos en los poros de la zeolite. Por tanto, la desorción es innecesaria. Además, los productos que hierven a menor temperatura, tal como queroseno, nafta, butano, etc, pueden ser separados fácilmente de las porciones normalmente líquidas del efluente desparafinado, y recuperados como productos secundarios valiosos. La economía del método simplificado aquí empleado es considerablemente más atractiva que lo que se podía conseguir antes.

Respecto al uso de zeolitas cristalinas como catalizadores de conversión de hidrocarburos, en los años recientes se ha recogido gran cantidad de técnica anterior. Por ejemplo, las patentes EE.UU. nº. 2.971.903 y 2.971.904 exponen diversos procedimientos para convertir hidrocarburos, empleando aluminosilicatos cristalinos que tienen aberturas uniformes de poro de aproximadamente 6 a 15 angstrom. Las zeolitas usadas en el presente procedimiento tienen un tamaño de poro menor que 6 angstroms, preferiblemente de aproximadamente 5 angstroms, habiéndose hallado que tal tamaño de poro es necesario y crítico para el éxito del hidrocraqueo selectivo aquí considerado. La técnica anterior ha reconocido también el uso de zeolitas de 5 angstrom en procedimientos de conversión catalítica selectivos, tal como, por ejemplo, procedimien-

341441

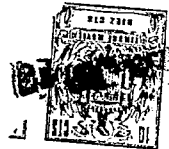
127



tos de deshidratación e hidrogenación, así como la posibilidad de craquear selectivamente parafinas normales mediante tamices moleculares de 5 angstrom, para fines tales como desparafinado, etc. Estos usos se derivan de la capacidad de estos materiales de zeolita cristalina para admitir selectivamente ciertos tamaños de moléculas, al tiempo que rechazan otros.

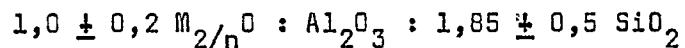
La esencia de la presente invención, que la distingue de las anteriores enseñanzas de la técnica anterior, se basa en el sorprendente descubrimiento de que ciertos aluminosilicatos cristalinos de 5 anstroms, sin igual, son componentes catalíticos superiores para reacciones de hidroconversión selectiva, en general, e hidro-
craqueo selectivo, en particular.

Se ha hallado ahora que el tipo de 5 angstroms de zeolitas cristalinas se puede perfeccionar aún más, respecto a su selectividad para la conversión de hidrocarburos de cadena rectilínea, en presencia de hidrógeno, por incorporación de metales de tierras raras, preferiblemente mediante un intercambio de base. Se ha hallado que el catalizador resultante es más eficaz que los otros catalizadores de zeolita expuestos en la técnica anterior y como resultado de esta eficacia aumentada para este fin concreto, se pueden emplear menores temperaturas de operación, para evitar la conversión excesiva de otras especies moleculares deseadas de la corriente de alimentación. Como resultado, se puede conseguir mayor rendimiento del producto deseado, con la máxima separación de hidrocarburos de cadena rectilínea, por su conversión selectiva a materiales de menor punto de ebullición, fácil-



mente separables.

A continuación se describirán en detalle los catalizadores utilizados en la presente invención. El material de partida será un aluminosilicato cristalino que
5 tenga aberturas de poro uniformes relativamente pequeñas, es decir, menores de 6 angstroms, particularmente de 4 a menos de 6 angstroms, por ejemplo aproximadamente 5 angstroms. Más en particular, las zeolitas empleadas tendrán aberturas de poro uniformes, capaces de permitir la
10 entrada de los hidrocarburos parafínicos normales objetables, pero sustancialmente incapaces de admitir los hidrocarburos ramificados y cíclicos, más valiosos. Entre las zeolitas de aluminosilicato cristalino preferidas en la presente invención se incluyen la "Zeolita A", y la
15 forma natural o sintética de la erionita. La "Zeolita A" está descrita en la patente EE.UU. nº. 2.882.243, como material cuya fórmula molar, en forma deshidratada, es:



donde M es un metal, usualmente sodio, y n es su valencia.
20 Puede ser preparada calentando una mezcla que contiene Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 y H_2O (suministrada por materiales de fuente adecuados), a temperatura de aproximadamente 100°C durante de 15 min a 90 horas, o más. Las relaciones adecuadas de estos reaccionantes están descritas en la pa-
25 tente antes mencionada,. Los productos tendrán aberturas de poro uniformes de aproximadamente 4 angstroms en la forma sódica. Luego pueden ser convertidos en materiales que tienen aberturas de poro uniformes de aproximadamente

341441



5 angstroms, reemplazando el sodio por diversos cationes, mediante técnicas usuales de intercambio de iones. Además de la "Zeolita A", también se pueden emplear otras zeolitas de tamaño relativamente pequeño, tal como la erionita, mineral presente en la naturaleza, que tiene aberturas de poro elípticas de aproximadamente 4,7 a 5,2 angstroms en su eje mayor. La forma sintética de la erionita también es adecuada, y puede ser preparada por métodos conocidos, tal como los expuestos en la patente EE.UU. n.º. 2.950.952. La erionita sintética se caracteriza por unas aberturas de poro de aproximadamente 5 unidades angstroms, y difiere de la forma presente en la naturaleza por su contenido de potasio, y por la ausencia de metales extraños. También se abarcan aquí otros zeolitas naturales que tienen diámetros de poro efectivos menores que 6 angstroms, preferiblemente de 5 angstroms, tales como chabacita, analcita, mordenita, lebrinita, natrolita, etc. Así, se pueden usar las variedades tanto naturales como sintéticas de las zeolitas de 5 angstroms, siendo la única limitación el tamaño de poro. Como se ha indicado, el tamaño de poro ha de ser suficiente para admitir sustancialmente los hidrocarburos de cadena rectilínea, pero insuficiente para admitir sustancialmente los componentes valiosos, productores de alto índice de octano, tal como los aromáticos, para evitar su hidrocraqueo. Por tanto, esta capacidad ha de ser demostrada bajo las condiciones concretas de hidrocraqueo a emplear, ya que el diámetro de poro efectivo de estos materiales de zeolita varía a menudo con la temperatura y presión.

Según la invención, la forma de metal alcalino

341441



de la zeolita cristalina de tamaño de poro relativamente
pequeño, según es sintetizada, por ejemplo la forma
sódica y/o potásica, es tratada para incorporar cationes
de metal de tierras raras. Esto se efectúa conveniente-
5 mente por métodos de intercambio de base que son bien
conocidos en la técnica. En la realización más preferida,
la zeolita de tamaño de poro relativamente pequeño será
sometida primero a intercambio de base con un catión que
contiene hidrógeno, tal como ión amonio, por tratamiento
10 con una solución de una sal amónica tal como el cloruro,
nitrato, sulfato, etc. o mediante un tratamiento ácido
suave. En el caso del intercambio de ión amonio, la sub-
siguiente calcinación producirá la liberación de amoniaco
y formación de la "forma de hidrógeno" de la zeolita. Es-
15 ta etapa inicial de intercambio amónico es deseada para
reemplazar sustancialmente los iones de metal alcalino,
normalmente contenidos en la estructura de la zeolita,
debido a la mayor facilidad de la capacidad de intercam-
bio de los cationes de tierras raras con cationes hidró-
20 geno y/o amonio, a diferencia de con los cationes de me-
tal alcalino. La magnitud del intercambio original con
ión amónico debe ser suficiente para reducir el conteni-
do de metal alcalino en la zeolita hasta menos de apro-
ximadamente 3% en peso, preferiblemente menos de apro-
25 ximadamente 4% en peso, de manera que aproximadamente
el 60%, preferiblemente aproximadamente el 80%, o más,
de los cationes de metal alcalino originalmente contenidos
en la zeolita, sean reemplazados por cationes que contie-
nen hidrógeno. Después de la etapa de intercambio con
30 iones que contienen hidrógeno, la zeolita es puesta en

341441



contacto con un compuesto adecuado de metal de tierras raras, para introducir cationes de metal de tierras raras en la estructura de la zeolita, por intercambio con los cationes que contienen hidrógeno y/o los de metal alcalino residuales. Por tanto, será preferible utilizar 5 compuestos en los que el ión de metal de tierras raras esté en estado catiónico.

Como fuente de iones de tierras raras se puede emplear con facilidad una amplia variedad de compuestos de tierras raras. Entre los compuestos con que se puede 10 trabajar se incluyen los cloruros, bromuros, yoduros, sulfatos, tiocianatos, peroxisulfatos, acetatos, benzoatos, citratos, fluoruros, nitratos, formiatos, propionatos, butiratos, valeratos, lactatos, tartratos, y similares, de tierras raras. La única limitación respecto 15 a la sal o sales de metal de tierras raras concretamente empleadas es que sean lo suficientemente solubles en el medio fluído en que se vayan a usar, para dar la necesaria transferencia de iones de tierras raras. Son representativos entre los metales de tierras raras aquellos 20 que tienen números atómicos de 57 a 71, inclusive, y el escandio y el itrio.

Las sales empleadas de metal de tierras raras pueden ser las sales de un solo metal de tierras raras, 25 o mezclas de metales de tierras raras, tal como los cloruros de tierras raras o el cloruro de didimio. Una solución de cloruros de tierras raras es una mezcla de cloruros de tierras raras consistente esencialmente en los cloruros de lantano, cerio, neodimio y praseodimio, con 30 pequeñas cantidades de samario, gadolinio e itrio. Se

341441



dispone en el comercio de soluciones de cloruros de tierras raras, que típicamente contienen los cloruros de una mezcla de tierras raras que tiene la composición relativa siguiente: cerio (como CeO_2), 48% en peso; lantano (como La_2O_3), 24% en peso; praseodimio (como Pr_6O_{11}), 5% en peso; neodimio (como Nd_2O_3), 17% en peso; samario (como Sm_2O_3), 3% en peso; gadolinio (como Gd_2O_3), 2% en peso; y otros óxidos de tierras raras, 0,8% en peso. El cloruro de didimio, específicamente mencionado en los ejemplos, es también una mezcla de cloruros de tierras raras, pero que tiene menor contenido de cerio. Consiste en las siguientes cantidades aproximadas de tierras raras, en peso, determinadas como óxidos: lantano, de 45 a 46%; cerio, de 1 a 2%; praseodimio, de 9 a 10%; neodimio, de 32 a 33%; samario, de 5 a 6%; gadolinio, de 3 a 4%; itrio, 0,4%; y de la 2% de otras tierras raras. Se ha de entender que también son aplicables otras mezclas de tierras raras para la preparación de las nuevas composiciones de la invención, aunque se prefieren el lantano, neodimio, praseodimio, samario y gadolinio, así como mezclas de cationes de tierras raras que contienen una cantidad predominante de uno o más de los cationes anteriores. El medio de intercambio utilizado ordinariamente será agua, aunque se pueden usar otros disolventes, suponiendo que el compuesto de metal de tierras raras se ionice en el disolvente. La concentración de compuesto de metal de tierras raras empleada en la solución de intercambio de base variará según el contenido concreto de álcali y/o hidrógeno en la zeolita, y las condiciones bajo las que se efectúe el tratamiento. Sin

341441



embargo, el método de intercambio de iones se debe efectuar de manera que se reduzca el contenido de metal alcalino en la zeolita original hasta menos de aproximadamente 5, preferiblemente menos de aproximadamente 4% en peso, y se incorpore aproximadamente de 0,3 a 10,0, preferiblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 7,5% en peso de metal de tierras raras en la zeolita. El intercambio de cationes con metal de tierras raras se efectúa preferiblemente bajo condiciones de acidez tamponizada, en el intervalo de pH de aproximadamente 3 a 7,0. La temperatura a que se efectúan los métodos de intercambio de base puede variar mucho, variando entre la temperatura ambiente y temperaturas elevadas, por debajo del punto de ebullición de la solución de tratamiento. En general, se empleará un exceso de solución de intercambio de base, y el tiempo durante el cual la zeolita esté en contacto con la solución de intercambio de base estará regido por los intervalos antes mencionados. Además del tratamiento de intercambio de base, en secuencia, que implica un tratamiento inicial con cationes que contienen hidrógeno, seguido por un tratamiento con cationes de tierras raras, se pueden emplear soluciones de intercambio de base que contienen tanto los cationes que contienen hidrógeno como los cationes de metal de tierras raras, siempre que se satisfagan los intervalos requeridos.

Además de la forma de hidrógeno-tierras raras, también se abarca aquí que la zeolita que contiene metal de tierras raras contenga también un catión de metal del grupo II-B. En ciertos casos, y/o con materiales de alimentación concretos, puede desearse esta forma de zeolita.

341441

27 JUL



Por ejemplo, cuando los cationes de metal alcalino han sido eliminados en gran parte por los iones que contienen hidrógeno, la sustitución total por iones de tierras raras puede no ser económica. Además, la incorporación de cationes del grupo II-B proporcionará a menudo mayor selectividad en la conversión de naftas, probablemente debido al ligeramente menor diámetro de poro resultante. En este caso, el intercambio con metal de tierras raras se puede efectuar con la zeolita de metal alcalino o con la forma zeolita que contiene hidrógeno, seguido por intercambio adecuado con una solución de catión metálico del grupo II-B. Entre los metales adecuados del grupo II-B se incluyen los cationes cadmio y cinc, siendo los cationes cinc los más preferidos. Por ejemplo, una solución de catión preferida será una solución acuosa de una sal de cinc, tal como cloruro de cinc, acetato de cinc, etc. En esta realización, la magnitud del intercambio de iones debe ser suficiente para producir un producto de zeolita final en el que el contenido de metal alcalino se haya reducido hasta menos de aproximadamente 5,0% en peso, preferiblemente menos de 2,5% en peso, estando compuesto el resto del contenido de cationes de la zeolita por los iones de tierras raras y metales del grupo II-B, con cantidades opcionales de hidrógeno. La relación en peso preferida entre metal del grupo II-B y metal de tierras raras estará comprendida entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 10:1, más preferiblemente entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 7:1.

Por tanto, en general, el resultado final de las diversas etapas de intercambio de iones debe ser reducir

341441

27 JUL



el contenido de metal alcalino hasta los intervalos antes mencionados, y el intercambio de iones se efectuará preferiblemente de manera que al menos el 60% preferiblemente más del 80%, del contenido de cationes intercambiables esté constituido por cationes de tierras raras y que contienen hidrógenos y/o de metal del grupo II-B. En resumen, el hidrocraqueo selectivo de hidrocarburos de cadena rectilínea, según la presente invención, se efectúa con un catalizador que comprende una zeolita cristalina de tamaño de poro relativamente pequeño, que ha sido sometida a intercambio de base con tanto cationes que contienen hidrógeno como cationes de metal de tierras raras, o con cationes de metal del grupo II-B y cationes de metal de tierras raras, o con cationes que contienen hidrógeno, cationes de metal de tierras raras y cationes de metal del grupo II-B, o solo con cationes de metal de tierras raras.

Como nueva etapa de la preparación de los materiales de zeolita usados en el presente procedimiento, la zeolita sometida a intercambio es combinada preferiblemente con un componente metálico activo de hidrogenación elegido de los grupos V-B, VI-B, VII-B o VIII de la tabla periódica. Tales componentes de hidrogenación están ejemplificados de forma adecuada por los metales cobalto, níquel, platino, paladio, etc. Estos metales pueden estar presentes en forma de metal libre, o de óxido o sulfuro, o mezclas de tales metales, óxidos o sulfuros. Se prefieren en la presente invención los metales del grupo del platino (es decir, metales de la serie del platino y paladio), siendo particularmente preferido el paladio. La

341441



incorporación del metal activo se puede efectuar por cualquier técnica usual, tal como por intercambio de iones seguido por reducción, impregnación, etc. Cuando se emplea paladio, preferiblemente se pone en contacto la zeolita con una solución amoniacal de cloruro de paladio, $Pd(NH_3)_4Cl_2$, en cantidad suficiente para producir la cantidad deseada de paladio en el producto final, y luego se seca a baja temperatura y se calcina a temperatura de 427 a 538°C. Así, cuando la zeolita ha sido sometida previamente a intercambio con ión amonio, la calcinación en este momento sirve para liberar amoniaco y producir la "forma de hidrógeno" de la zeolita. En el caso de los metales del grupo del platino se preferirá usualmente una etapa de reducción, por ejemplo por tratamiento con hidrógeno. La cantidad de componente metálico activo de hidrogenación puede estar comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 25% en peso, basado en el peso del producto final. En el caso de los metales del grupo del platino, por ejemplo paladio, la cantidad preferida estará comprendida entre aproximadamente 0,1 y 6, por ejemplo de 0,3 a 1,3% en peso, basado en la zeolita seca. Aunque se prefiere la presencia del componente de hidrogenación añadido, no siempre será necesaria, particularmente cuando se incorporen en la zeolita cationes de metal del grupo II-B, por ejemplo catión cinc. En este caso no se necesita introducir platino metálico para obtener la hidroconversión selectiva, aunque su presencia añadirá algo a la actividad global del catalizador.

Como realización adicional de la presente invención, se ha hallado que la actividad y eficacia de las zeo

341441



litas sometidas a intercambio de cationes, antes des-
critas, se puede perfeccionar sustancialmente por contac-
to con azufre, antes de su uso en el tratamiento de los
aceites hidrocarbonados que contienen parafinas normales.
5 Preferiblemente, la zeolita es activada con azufre, para
perfeccionar sus propiedades de separación de parafinas,
por contacto con una alimentación que contiene azufre,
o bien, si la alimentación tiene poco contenido de azu-
fre, con sulfuro de hidrógeno o un compuesto de azufre
10 añadido, que sea fácilmente convertible en sulfuro de hi-
drógeno bajo las condiciones empleadas, por ejemplo di-
sulfuro de carbono y similares. La magnitud de este tra-
tamiento de activación con azufre debe ser suficiente pa-
ra incorporar de 0,5 a 15% en peso de azufre en el mate-
15 rial zeolítico. Cuando el catalizador no contiene compoen-
te de hidrogenación añadido, pero sí contiene el metal
del grupo II-B, por ejemplo cinc, se requerirá la acti-
vación con azufre.

Para los fines de perfeccionamiento del índice
20 de octano, los materiales de alimentación cuyo uso se
abarca en el presente procedimiento serán generalmente
alimentaciones de nafta o que contienen mucha nafta, y
pueden consistir en naftas de bajo o de alto punto de
ebullición. Una alimentación típica de bajo punto de
25 ebullición tienen un intervalo de ebullición de aproxi-
madamente 10 a 177°C, preferiblemente de 27 a 93°C,
mientras que la nafta pesada tiene un intervalo de ebu-
llición de 125 a 288°C, preferiblemente de 149 a 232°C.
Estas naftas, tanto las de bajo como las de alto punto de
30 ebullición, están ejemplificadas por las fracciones de

341441



nafta virgen tales como nafta de C_5 a C_6 , nafta virgen pesada, nafta pesada de coquizador, nafta pesada craqueada con vapor de agua, nafta catalítica pesada, etc.

Para fines de desparafinado, los materiales de alimentación adaptados para su tratamiento según la presente invención se pueden definir en general como aceites hidrocarbonados que hierven entre aproximadamente 149 y aproximadamente 593°C, y particularmente entre aproximadamente 205 y aproximadamente 343°C. Entre tales aceites se incluyen las naftas pesadas, querosenos (por ejemplo que hierven entre 149 y 260°C), combustibles diesel, combustibles para propulsión a chorro, aceites de calentamiento, gas oils, destilados medios, materiales de base de lubricantes, etc. El procedimiento de la invención es particularmente eficaz para separar cera y constituyentes parafínicos normales similares, de fracciones de destilado medio y gas oil, para reducir su punto de vertido, punto de turbidez, punto de nebulosidad y tendencia a la solidificación. Las fracciones preferidas de destilado medio tendrán un contenido total de n-parafina comprendido aproximadamente entre 5 y 50% en peso, particularmente de 10 a 30% en peso; y las fracciones de gas oil preferidas tendrán un contenido total de n-parafinas comprendido aproximadamente entre 10 y 50% en peso, particularmente de 20 a 30% en peso.

Según la presente invención, el material de alimentación es preferiblemente precalentado hasta la temperatura de puesta en contacto, e introducido en contacto con el material zeolítico cristalino, preferiblemente en una operación en lecho fijo y fase de vapor o

341441



fase mixta de vapor-líquido (en el caso de alimentaciones de gas oil de alto punto de ebullición), concurrentemente con una corriente gaseosa que contiene hidrógeno. Preferiblemente, la corriente de alimentación descenderá por el lecho de catalizador, y, al hacerlo, las parafinas normales presentes en él son hidrocraqueadas selectivamente a productos de menor peso molecular. El efluente es retirado de la zona de contacto con el catalizador de zeolita, y llevado a una zona de separación de vapor y líquido, donde se separan los hidrocarburos normalmente gaseosos, de menor punto de ebullición, y el producto normalmente líquido de cola es recuperado, y preferiblemente es fraccionado de nuevo en extremos ligeros, fracciones de nafta y/o desparafinadas que tienen el intervalo de ebullición deseado, etc.

Al efectuar el procedimiento de la invención, las condiciones de operación empleadas dependerán del material de alimentación y productos finales concretos. Para perfeccionar el índice de octano de las alimentaciones de nafta, se incluirán entre las condiciones típicas una temperatura de 205 a 510°C, preferiblemente de 343 a 454°C; presión de 14 a 280 kg/cm² manom., preferiblemente de 35 a 176 kg/cm² manom.; velocidad espacial de 0,2 a 20, preferiblemente de 0,4 a 2 volúmenes por volumen por hora; y caudal de hidrógeno de 176 a 1760, preferiblemente de 265 a 880 litros normales por litro de alimentación. Para las alimentaciones de gas oil o destilados medios (con fines de desparafinado), entre las condiciones típicas se incluirán una temperatura de aproximadamente 343 a 482°C, preferiblemente de 371 a

341441



454°C; presión de 7 a 350 kg/cm² manom., preferiblemente de a 70 kg/cm² manom.; velocidad espacial de 0,1 a 10 preferiblemente de 0,5 a 2 volúmenes de alimentación por volumen de zeolita cristalina por hora; y en presencia de
5 hidrógeno, que preferiblemente se introduce en corriente paralela con la alimentación, en cantidad de aproximadamente 88 a 1760, preferiblemente de 176 a 530 litros normales por litro de alimentación.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar
10 las ventajas de la presente invención y exponer la mejor forma actualmente considerada para efectuarlo.

Ejemplo 1

En este ejemplo se ilustra la preparación de los catalizadores de la presente invención. El material
15 de partida fué una forma sintética de erionita mineral, que fué sintetizada por métodos conocidos y tenía aberturas de poro elípticas, de aproximadamente 5,2 angstroms en el eje mayor, y una relación molar sílice/alúmina aproximadamente igual a 7.

20 Una muestra de 500 g de la erionita sintética fué tratada con una solución de cloruro amónico, para intercambiar iones amonio por los cationes de metal alcalino (es decir, cationes potasio y sodio) normalmente contenidos en la erionita tal como es sintetizada. El
25 método de intercambio de amonio se efectuó suspendiendo la muestra en 1000 g de agua, y añadiendo 1954 g de una solución de cloruro amónico al 23% en peso. La mezcla fué agitada durante 4 horas, y el producto fué separado por filtración y lavado por suspensión en 2000 g de agua, con

341441



nueva agitación, durante aproximadamente 1 hora. El método anterior fué repetido tres veces, de manera que el número total de intercambios fué cuatro.

Después del intercambio con ión amonio, una porción de la muestra de erionita fué sometida a otro intercambio con una solución de cationes de metal de tierras raras, consistentes en una solución acuosa de cloruro de didimio al 8,7% en peso. Se añadieron 200 g de la sal $\text{DiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 300 g de la forma amónica de carionita (tomando como base producto seco) suspendidos en 1800g de agua. La suspensión fué calentada hasta aproximadamente 71°C , y mantenida durante 6 horas, con agitación. La suspensión caliente fué filtrada, lavada con agua y secada durante la noche a de 121 a 177°C .

En este punto se incorporó 0,5% en peso de paladio en el producto de erionita que contiene metal de tierras raras, suspendiendo 126 g del material secado en horno (112 g tomando como base producto seco) en 200 g de agua, y añadiendo 15 cc de cloruro paladioso amónico que contiene 37,5 mg de Pd^2 /cc, con agitación. La agitación fué continuada durante 3 horas a temperatura ambiente. El exceso de líquido fué decantado, y el material fué secado. El catalizador resultante mostró el siguiente análisis:

25	Metal alcalino, % en peso	2,4
	Sílice, % en peso	74,0
	Alúmina, % en peso	17,7
	Paladio, % en peso	0,5
	Oxido de tierras raras, % en peso	3,4
30	Luego fué calcinado el catalizador a temperatu-	

341441

27 JUL



ra elevad, implicando el calentamiento gradual hasta 538°C y mantenimiento de esta temperatura durante aproximadamente 3 horas. Durante la etapa de calcinación se liberó amoniaco, dejando cationes hidrógeno en los puntos de la estructura zeolítica antes ocupados por iones amonio. El catalizador es designado catalizador "A".

Para fines de comparación, se prepararon otros dos catalizadores. El catalizador "B" fué preparado por un método idéntico al usado para el catalizador "A", salvo en que se prescindió de la etapa de intercambio catiónico con metal de tierras raras. El análisis de este catalizador mostró lo siguiente:

	Metal alcalino, % en peso	2,5
	Sílice, % en peso	76,7
15	Alúmina, % en peso	18,3
	Paladio, % en peso	0,5

El catalizador "C" fué un catalizador similar, de zeolita de tamaño de poro relativamente pequeño, que se preparó a partir de erionita mineral natural, por intercambio con catión cinc. Este catalizador fué preparado como sigue: una muestra de 316 g de erionita (de un depósito en Pine Valley, Nevada) fué suspendida en 2000 g de agua. Se añadió a temperatura ambiente una solución de 454 g de cloruro de cinc en 500 g de agua, y la mezcla fué agitada durante 4 horas. El producto fué separado por filtración y lavado por suspensión en 2000 g de agua, con agitación, durante 41 horas. Después de filtrar se repitió dos veces el método anterior, de manera que el número total de intercambios fué tres. El producto que contenía cinc fué secado durante la noche a de 121 a 149°C, y peso

341441



286 g. Para incorporar paladio en el producto de erionita y cinc, los 286 g de producto fueron suspendidos en 600 g de agua, y se añadieron, con agitación, 50 cc de cloruro paladioso amónico, que contenía 37,5 mg de Pd⁰/cc. Se
5 continuó la agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. Después de filtrar, lavar, secar y calcinar, el análisis del catalizador fué 0,6% en peso de paladio, 7,7% en peso de cinc, y tenía una relación SiO₂/Al₂O₃ igual a 7,3:1. El catalizador c representa un catalizador superior para hidrogenación, conocido con anterioridad.
10

Ejemplo 2

Los catalizadores "A", "B" y "C" del ejemplo 1 fueron evaluados en el hidrocraqueo selectivo de una alimentación de nafta derivada de un petróleo crudo árabe. La alimentación de nafta tenía una densidad de 85,32
15 API, un intervalo de ebullición de 43 a 85°C, un contenido de pentanos normales igual al 17,0%, y un contenido de hexanos normales normales igual al 35,1%. Primero se activaron con azufre todos los catalizadores, por contacto con la misma alimentación, que contenía 1,0% en peso
20 de disulfuro de carbono. Luego se hizo pasar la alimentación de nafta, en sentido descendente, sobre un lecho fijo del catalizador activado con azufre, en forma de gránulos, introduciendo hidrógeno concurrentemente. Entre
25 las condiciones utilizadas se incluye una velocidad espacial de 0,5 volúmenes de alimentación por volumen de catalizador por hora, una presión de 35 kg/cm² manom., y un caudal de hidrógeno de salida de aproximadamente 350 litros normales por litro. El comportamiento del catali-

341441

zador se midió por la desaparición de parafinas normales, por conversión de las mismas a gases de menos de 4 carbonos. Los resultados obtenidos con los tres catalizadores se resumen en la tabla siguiente.

5

Tabla 1

Hidro craqueo selectivo de nafta árabe de C₅ a C₆; 0,5 vol/vol/hora; 35 kg/cm² manom.; 350 litros normales de H₂ por litro.

Catalizador		A			B	
10	Contenido de paladio, % en peso	0,5			0,5	
	Catión predominante	<u>Didimio-hidrógeno</u>			<u>Hidrógeno</u>	
	Temperatura, °C	<u>454</u>	<u>399</u>	<u>371</u>	<u>399</u>	<u>371</u>
<u>Análisis de productos, % en peso</u>						
		Alimen- tación				
15	Menos de C ₄	0	71,3	56,6	48,8	72,9 61,5
	n-C ₅	17,0	0,3	0,5	1,4	0,9 2,0
	n-C ₆	35,1	0,0	0,0	0,2	0,2 0,3
	% de conversión de n-C ₅ ,		98	97	92	95 88
20	% de conversión de n-C ₆		100	100	99	99 99

341441

27



B		C		
0,5		0,6		
hidrógeno		cinc		
99	371	427	399	371

72,9	61,5	63,8	56,7	37,2
0,9	2,0	1,9	4,7	13,2
0,2	0,3	0,1	0,4	4,4
95	88	89	72	22
99	99	100	99	87

341441



Como se ha indicado antes, el catalizador de la invención, es decir, el catalizador "A", presentaba actividad y/o selectividad superiores a las de los catalizadores "B" y "C" comparativos. Los anteriores resultados pueden ser evaluados por comparación de (1) la conversión de las parafinas n-C₅ y n-C₆; (2) producción de producto con menos de C₄; y (3) temperatura requerida para una conversión de casi el 100%. Usando estos criterios se vé que el catalizador "A" es superior al catalizador "B", ya que a los mismos niveles de temperatura se obtuvo mayor conversión de parafinas normales. Además, el catalizador "A" es superior al catalizador "B" no solo en la mayor conversión de parafinas normales, sino que se ha de observar que el excesivo craqueo se minimiza con el catalizador "A". Así, a los niveles comparables de 399 y 371°C, la aparición de producto con menos de C₄ es aproximadamente igual al contenido de parafinas normales en la alimentación, en el caso del catalizador "A", mientras que en el caso del catalizador "B" el rendimiento de productos con menos de C₄, a estos niveles de temperaturas, es sustancialmente mayor, lo que indica un exceso de craqueo indeseado de otros materiales además las parafinas normales objetables. Así se demuestran la actividad y selectividad superior del catalizador de la invención.

Respecto al catalizador "C", se demuestra que el catalizador "A" es marcadamente superior, a niveles de temperatura comparables, como lo ponen en evidencia, por ejemplo, las cifras de conversión de n-C₅. Además, los resultados obtenidos con el catalizador "A", a una temperatura de 371°C, son de todas formas superiores a los ob-

341441



tenidos con el catalizador "C" a 427°C, lo que atestigua de nuevo la superioridad del catalizador de la invención. Así, con los catalizadores de la invención se pueden utilizar temperaturas sustancialmente menores, con lo que puede hacer mínimo el craqueo excesivo de productos deseados, con la máxima conversión de los constituyentes parafínicos normales objetables de la alimentación. De nuevo, se ha de observar que el catalizador "C" representa un catalizador muy superior para hidrocraqueo selectivo, conocido con anterioridad.

Ejemplo 3

El catalizador "A" (paladio-didimio-hidrógeno-erionita) de los ejemplos 1 y 2 fué usado en el tratamiento de una alimentación de gas oil de Louisiana-Mississippi, para obtener una reducción del punto de vertido por hidrogenación selectiva de los componentes cerosos. La alimentación de gas oil ceroso se hizo descender a través de un lecho fijo del catalizador, a velocidad espacial de 0,5 vol/vol)hora, con caudal de salida de hidrógeno igual a 350 litros normales por litro, presión de 35 kg/cm² manom., y temperaturas de 371 y 427°C. Los productos craqueados que hierven por debajo de 160°C fueron separados del efluente. Se determinaron el rendimiento de producto que hierve a más de 160°C, y sus puntos de vertido y turbidez. Los datos obtenidos se comparan más adelante con una operación usual de desparafinado, usando un disolvente mixto de metiletilcetona-metilisobutilcetona (en relación 3:1) en relación de 3 partes de disolvente, en volumen, por 1 parte de alimentación de gas oil. En estas expe-

341441



riencias, la alimentación fué calentada hasta 66°C, y luego enfriada lentamente, mientras se añadía en incrementos la mezcla disolvente. A -21°C se filtró la parafina y se recuperó el aceite desparafinado. Los datos se resumen en la tabla siguiente.

Tabla 2

Desparafinado de gas oil de Louisiana-Mississippi con erionita con paladio y tierras raras; 0,5 vol/vol/hora; 35 kg/cm² manom.; 350 litros normales de H₂ por litro

	Alimen	Hidrogra	Desparafinado
	tación	que se	con disolvente
	lectivo		
Temperatura, °C	371	427	-21
Rendimiento de productos			
de punto de ebullición mayor de 160°C, % en peso	100	89	84,6
Exámenes de la fracción de punto de ebullición mayor que 160°C: Densidad API a			
20 16°C	33,5	31,9	31,4
Punto de vertido, °C	4	-7	-48
Punto de turbidez, °C	4	-6	-23
			31,9
			-23
			-18

La superioridad de los catalizadores de la presente invención se demuestra por el producto de la operación a 427°C, en mayor rendimiento, con menor punto de vertido y menor punto de turbidez, en comparación con el desparafinado usual con disolvente.

341441

127 JUL 1967



Ejemplo 4

Se preparó el catalizador "D" tomando una porción de 147 g de erionita tratada con amonio, intercambiada con didimio y secada en horno, preparada como se describe en el ejemplo 1 (equivalente a 130 g de producto seco) y que tenía un contenido de Di_2O_3 igual a 3,4% en peso, suspendiéndola en 1 litro de agua caliente y añadiendo 46,3 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La suspensión fué calentada y agitada durante 30 min, filtrada, lavada con agua y secada en horno. Se analizó una porción de este material, que mostró 2,2% en peso de Di_2O_3 y 13,8% en peso de ZnO , lo que indica que algo de la tierra rara había sido desplazado por el cinc. Se pusieron en contacto 132 g del material secado en horno (123 g de producto seco) con 220 cc de una solución de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ que contenía 0,615 Pd. La suspensión fué agitada intermitentemente a temperatura ambiente durante 3 horas, y luego fué secada en horno. El catalizador contenía 0,5% en peso de Pd. Se formaron gránulos cilíndricos de 4,8 x 4,8 mm, que fueron machacados, rotos y tamizados hasta un tamaño de 1190 a 210 micras.

Ejemplo 5

Se repitió el método descrito en el ejemplo 3 para la reducción del punto de vertido de la alimentación de gas oil de Louisiana-Mississippi, usando la erionita con paladio-cinc-didimio del ejemplo 4. Los datos obtenidos de resumen a continuación, y se comparan con la operación usual de desparafinado con disolvente.

341441



Tabla 3

Desparafinado de gas oil de Louisiana-Mississippi con erio-
nita con paladio-tierra rara-cinc; 0,5 vol/vol)hora; 35
kg/cm² manom.; 350 litros normales de H₂ por litro

5	Alimen tación	Hidro craqueo		Despara- finado con di- solvente
		selectivo	finado	
		<u>371</u>	<u>427</u>	<u>-21</u>
	Temperatura, °C			
10	Rendimiento de productos de punto de ebullición mayor que 160°C, % en peso	100	88,9	83,2
	Exámenes de la fracción de punto de ebullición mayor que			
15	160°C: Densidad, ° API, a 16°C	33,5	32,7	31,6
	Punto de vertido, °C	4	-9	-43
	Punto de turbidez, °C	4	-8	--

20 La superioridad del craqueo hidroselectivo con los catalizadores de la presente invención se vuelve a demostrar por el producto de mayor rendimiento y menor punto de vertido de la operación a 427°C, en comparación con la operación normal de desparafinado con disolvente, efectuada a -21°C.

25 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 7 de Junio de 1.966, bajo el n°. 555.716, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

341441



N O T A

=====

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

5 siguientes:

1.- Un procedimiento para hidrocraquear selectivamente hidrocarburos de cadena recta contenidos en un material de alimentación hidrocarbonado, caracterizado por poner en contacto dicho material de alimentación, bajo
10 jo condiciones de hidrocraqueo, en presencia de hidrógeno, con un catalizador que comprende una zeolita de aluminosilicato cristalino, que contiene metal de tierras raras, y que tiene aberturas de poro uniformes menores que aproximadamente 6 unidades angstrom.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho catalizador comprende adicionalmente un componente metálico de hidrogenación, elegido del grupo que consta de metales de los grupos V-B, VI-B, VII-B y VIII de la tabla periódica.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado además porque dicho componente metálico de hidrogenación comprende un metal del grupo del platino.

25 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque dicha zeolita contiene adicionalmente cationes elegidos del grupo que consta de cationes metálicos del grupo II-B, cationes que contienen hidrógeno, y mezclas de ellos.

341441

27 JUL



5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado además porque dicho metal del grupo II-B es cinc.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado además porque dicha zeolita ha sido sometida a intercambio de base con cationes que contienen hidrógeno.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado además porque dicho catalizador ha sido activado con azufre, por contacto con un compuesto de azufre.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además porque dicha zeolita de aluminosilicato cristalino tiene aberturas de poro uniforme de 4 a 6 unidades angstrom.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además porque dicho material de alimentación es elegido del grupo que consta de fracciones de nafta, fracciones de gas oil y fracciones de destilado medio.

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado además por poner en contacto una fracción de nafta, bajo condiciones de hidrocraqueo, en presencia de hidrógeno, con un catalizador que comprende dicho componente metálico de hidrogenación combinado con una zeolita de aluminosilicato cristalino que contiene metal de tierras raras, y que tiene aberturas de poro uniformes de aproximadamente 5 unidades angstrom, y recuperar un producto de nafta con índice de octano perfeccionado.

341441



11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado además por poner en contacto dicho material de alimentación hidrocarbonado, bajo condiciones de conversión, en presencia de hidrógeno, con una zeolita de aluminosilicato cristalino que tiene aberturas de poro uniformes de aproximadamente 4 a menos de 6 unidades angstrom, estando combinada dicha zeolita con dicho componente metálico de hidrogenación y conteniendo además un metal de tierras raras, y recuperar un producto desparafinado normalmente líquido, de punto de vertido sustancialmente reducido.

12.- Un procedimiento para hidrocraquear selectivamente hidrocarburos de cadena recta contenidos en un material de alimentación hidrocarbonado.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

27 JUL. 1964.

P. A.

Alberto de Eizaburu
For Paris

341441

BPD/.

22.7.67

- 32 -