

347233

P.- 36.621

Case 1148 D

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE HIDROCARBUROS"
(Clase Internacional C10_g)

13.11.67

- 1 -



Esta invención se refiere a una 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 esta invención se emplea ventajosamente en muchas reacciones de conversión de hidrocarburos, incluyendo el reformado, la isomerización, la craquización hidrogenante y la craquización catalítica.

El empleo de aluminosilicatos 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 aluminosilicatos cristalinos están hechos de tetraedros de sílice (SiO_4) y alúmina (AlO_4), mantenidos en 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 aluminosilicatos formados tienen una pluralidad de cavidades tridimensionales de tamaño aproximadamente igual, conectadas por entradas de poros aún más pequeñas. Ejemplos de aluminosilicatos naturales de este tipo son la chabazita y la faujasita, que tienen su contrapartida sintética en los materiales tales como las zeolitas.



5 tas 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 alúminosilicatos, en fin, están
10 compuestos de estructuras de tipo plano que semejan una
serie de planos paralelos, tal como la vermiculita. Cuando
se emplea cualquiera de estos alúminosilicatos cristali-
nos para favorecer reacciones catalíticas, es importan-
te que las aberturas de los poros sean suficientemente
grandes para permitir que las moléculas reaccionantes pa-
sen a través de ellas. Las aberturas de los poros han de
tener un diámetro de la sección transversal de al menos
aproximadamente 5 unidades Angstrom, y preferiblemente des-
de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 15 unidades
15 Angstrom, para permitir que la mayoría de las moléculas de
hidrocarburos pasen a través de ellas. Algunos alúminosili-
catos, tales como la chabacita y las zeolitas de Tipo A,
tienen aberturas de poros de un diámetro de aproximadamen-
te 4 a 5 unidades Angstrom, que solamente permiten que pa-
sen a través de ellas ciertas moléculas de hidrocarburos
20 (por ej. parafinas y olefinas de cadena recta). Aunque este
último tipo de alúminosilicato puede incorporarse en una
matriz de alúmina, son preferibles los alúminosilicatos
que tiene poros mayores.

25 Los alúminosilicatos de la presente invención,
tanto naturales como sintéticos, se tratan preferiblemen-
te para aumentar su actividad catalítica. Generalmente,
los alúminosilicatos sintéticos se preparan en la forma de
sodio, es decir, con iones de sodio equilibrando electro-
30 líticamente a los tetraedros centrados sobre el aluminio



5 cargados negativamente. La actividad catalítica de estos alúminosilicatos se aumenta por intercambio iónico de los iones de sodio con cationes polivalentes tales como el calcio, magnesio, berilio, o similares, o convirtiendo el alúminosilicato 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.

10 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 flúido, son preferibles los catalizadores 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, 15 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 20 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 25 "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 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 al 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 máxima 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 car-



5 bono de los hidrocarburos isomerizables incluyen, por ejemplo, los compuestos alcohol aromáticos, los hidrocarburos olefínicos, ramificados y de cadena recta, y los hidrocarburos cíclicos saturados de cadena recta y ramificada de al menos 4 átomos de carbono.

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

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

20 Un objeto adicional de esta invención es emplear dicho catalizador de conversión perfeccionado en un procedimiento 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.

25 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.

30 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 alúminosilicato sólido cristalino fina-

6 NOV.



mente dividido, que contiene tetraedros de sílice y alú -
mina que tienen aberturas uniformes de poros, transformar
la mezcla resultante en partículas del tamaño y forma de-
seados, que comprenden una matriz de hidrogel de alúmina
5 que tiene dicho alúminosilicato dispersado en la misma, y
después someter a un procedimiento envejecimiento, lavar
secar y calcinar dichas partículas.

Así pues, la invención se refiere a una composi-
ción catalítica en forma de esferas preformadas, que com-
10 prende un alúminosilicato cristalino finamente dividido que
comprende tetraedros de sílice y alúmina que forman abertu-
ras uniformes de poros de desde 5 hasta 15 unidades Angs-
trom, en suspensión en una matriz de alúmina, y que tiene
al menos un metal seleccionado del grupo que consta de níquel
15 paladio y platino, y al menos un halógeno seleccionado del
grupo que consta de cloro y flúor, depositados sobre dichas
partículas.

La primera operación en la preparación del cata-
lizador de esta invención es la preparación de una matriz de
20 alúmina. En la técnica anterior se conocen métodos de pro-
ducir partículas de alúmina. Las partículas de alúmina pue-
den 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
25 las partículas formadas. Según la presente invención, es
preferible añadir un alúminosilicato cristalino al sol de
alúmina antes de formar las partículas de hidrogel. Los so-
portes de catalizador preferibles de la presente invención
pueden prepararse de la siguiente manera: se someten gránu-
30 los de aluminio sustancialmente puro a una digestión en ClH_3 ,

13.11.67



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 alúminosilicato 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 catalizadores preferidos. Se conocen 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 temperatura 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 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 alúminosilicato cristalino no necesita ser uniforme, y puede estar comprendida en un amplio intervalo de desde aproximadamente 1 micron hasta aproximadamente 100 micrones. Las partículas de alúminosilicato no han de ser tan grandes como para obstaculizar el goteo del sol de alúmina o interferir con el bombeo o transporte de las disoluciones. Son preferibles las partículas de menos de 30 micrones, ya que se dispersan fácilmente en el sol de alúmina y no interfieren con las técnicas de goteo.

Son alúminosilicatos 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 alúmina en una cantidad tal que la zeolita se incorpora en la matriz de alúmina acabada en concentraciones de desde aproximadamente 0'1 hasta aproximadamente 95% en peso, y preferiblemente desde aproximadamente 0'5 hasta aproximadamente 20% 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.

Una vez preparado el soporte del catalizador que comprende el alúminosilicato cristalino dispersado en la matriz de alúmina, y preferiblemente en forma de partículas esféricas, las partículas se convierten en catalizadores acabados depositando sobre ellas al menos un ingre



diente 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 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 preferiblemente para dicho catalizador es en opera-



ciones 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 muy 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 comprenden 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 especiales 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.

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 566°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 son calentadores entre ellas puede reducirse, desde el número normal de 3 ó 4 aparatos de reacción, hasta 2 aparatos o dispositivos de reacción, a causa de la acrecentada actividad de estos catalizadores. Como se produce más C_3 y C_4 con relación 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 formas LPG. Esto puede ilustrarse considerando como ejemplo la craquización de 1 mol de hexano, o bien a 6 moles de metano ó a 2 moles de propano. En el primer caso se requieren 5 moles de



hidrógeno, mientras que el segundo caso sólo se requiere 1 mol de hidrógeno. Esto significa que en el segundo caso quedan disponibles 4 moles de hidrógeno para reacciones adicionales de craquización hidrogenante.

5 Las materias primas de alimentación adecuadas para las reacciones de conversión por reformado comprenden las mezclas flúidas que contienen hidrocarburos, con una concentración apreciable de parafinas y naftenos. Preferiblemente, las materias primas de alimentación tienen un
10 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 C₆ hasta un punto final de
15 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 pre-
20 feribles son las fracciones de petróleo de nafta en el intervalo de ebullición preferido de desde el C₆ hasta un punto final de aproximadamente 204°C.

25 Otro procedimiento de conversión preferido en esta 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
30 la operación de lecho fijo, en la que el hidrocarburo iso-

13.11.67



merizable 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.

5 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.

15 En la isomerización de hidrocarburos alcohol aromáticos isomerizables, los materiales de alimentación adecuados incluyen el tolueno, orto-xileno, meta-xileno, para-xileno, etilbenceno, 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.

25 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 alcoholación de hidrocarburos aromáticos con polímeros de olefinas, y se emplean como compuestos intermedios en la



5 preparación de sulfonatos agentes tensioactivos. A estos
productos se les denomina frecuentemente en la técnica
alcoholatos, e incluyen los hexilbencenos, monilbencenos,
dodecilbencenos, pentadecilbencenos, hexiltoluenos, noni-
toluenos, dodeciltoluenos, pentadeciltoluenos, etc. El
alcoholato se obtiene, con mucha frecuencia, en forma de
una fracción de elevado punto de ebullición en la que el
grupo alcoholo unido al núcleo aromático varía de tamaño
desde aproximadamente C_9 hasta C_{18} .

10 En la isomerización de hidrocarburos olefínicos
isomerizables, los materiales de alimentación adecuados
incluyen el 1-buteno a 2-buteno, la isomerización de 3-
metil-1-buteno a 2-metil-2-buteno. Asimismo, el procedi-
miento de esta invención puede utilizarse para desplazar
15 el doble enlace de un hidrocarburo olefínico, tal como el
1-pentano, 1-hexeno, 2-hexeno y 4 metil-1-penteno a una
posición situada más centralmente, de modo que pueden ob-
tenerse, respectivamente, 2-penteno, 2-hexeno, 3-hexeno y
4-metil-2-penteno. No se pretende limitar esta invención
20 a los hidrocarburos olefínicos enumerados expuestos ante-
riormente, ya que se considera que el desplazamiento del
doble enlace a una posición situada más centralmente pue-
de llevarse a cabo en hidrocarburos olefínicos de cadena
recta o ramificada que contienen hasta aproximadamente 20
25 átomos de carbono por molécula.

30 En la isomerización de hidrocarburos saturados
isomerizables, los materiales de alimentación adecuados
incluyen las parafinas acíclicas y los naftenos cíclicos,
y particularmente las parafinas de cadena recta y de cade-
na poco ramificada que contiene 4 o más átomos de carbono



por molécula, incluyendo, por ejemplo, el butano normal, pentano normal, hexano normal, heptano normal, octano normal- etc. y sus mezclas; o las cicloparafinas que ordinariamente contienen al menos 5 átomos de carbono en el anillo, tales como los alcoholciclohexanos y ciclohexano, incluyendo el metilciclohexano, el dimetilciclohexano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclohexano, etc. La invención es también aplicable a la conversión de mezclas de parafinas y/o naftenos, tales como los derivados, por fraccionamiento y destilación selectiva, de las gasolinas y naftas de obtención directa o las naturales. Estas mezclas de parafinas o/y naftenos incluyen las llamadas fracciones de petano, fracciones de hexano normal, y sus mezclas. No se pretende limitar 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 contienen hasta 20 átomos de carbono por molécula pueden isomerizarse según el procedimiento de la presente invención.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar el procedimiento de la presente invención; no obstante, no se pretende que estos ejemplos limiten el alcance generalmente de la presente invención.

EJEMPLO I

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 relativa de 1'3450. Se preparó una disolución acuosa que contenía



28% en peso de hexametilenotetraamina (HMT), y se añáde-
ron 700 cc. de la disolución de HMT a 700 cc del sol antes
mencionado, y se mezclaron perfectamente en toda su masa
para formar una disolución de goteo. Unos 10 g. de la for-
5 ma de hidrógeno de la mordenita, en forma de un polvo fino,
se añadieron al sol de alúmina y se dispersaron perfecta-
mente en toda su masa. Otra parte de la mordenita se ana-
lizó 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
10 parte aún de la mordenita se sometió a análisis para deter-
minar 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 pol-
vo tenía un tamaño entre 0 y 40 micrones, y el 82'1% en pe-
15 so del polvo tenía un tamaño de entre 0 y 60 micrones.

El sol de alúmina que contenía la mordenita dis-
persada 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
20 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 gotea-
das se sometieron a envejecimiento en aceite durante toda
la noche (16 horas aproximadamente), se separaron del acei-
25 te y se sometieron a envejecimiento en una disolución de amo-
niaco a 95°C durante 3 horas aproximadamente. Las partícu-
las 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 en
30 aire seco, para dar un soporte de catalizador que tenía una



densidad aparente de entre 0'4 y 0'5.

5 350 cc. aproximadamente del soporte de catali-
zador 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 cloro-
platínico y ClH. La disolución de impregnación se pre-
paró empleando 131'2 cc de una disolución madre que conte-
nía 10 miligramos de platino por mililitro, y utilizando 8'4
10 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 cata-
lizador acabado que contenía aproximadamente 0'75% en peso
de platino, aproximadamente 0'75% en peso de cloruro y
aproximadamente 5% en peso de alúminosilicato de tipo de
15 mordenita.

EJEMPLO II

Se preparó una segunda tanda de catalizador de un
modo exactamente igual al descrito en el Ejemplo I, exdepto
20 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.

25

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
30 g. de una faujasita sintética en la forma de hidrógeno. Es
to 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

5

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 alúmina. 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 del 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

10

15

20

25

30
13.11.67



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 aumentando las 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 ese 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 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

13.11.67



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 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 del lo cual se hizo un balance de materia en toda la instalación piloto. Los resultados se dan en la columna 2 de la Tabla I 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



16

Producción de LPG ($C_3 + C_4$)	24'9	25'3
Índice de octano del C_5+	95	100

5 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 C_1 y C_2 no desea-
bles y más gasolina de alto octanaje, y consiguió esto en
10 unas condiciones de trabajo que hubieran reducido conside-
rablemente el coste de una unidad comercial (a una presión
inferior en 13'7 atmósferas y a doble velocidad espacial
luraria de líquido.

15 EJEMPLO VI

El catalizador preparado según el ejemplo I an-
terior se emplea en una reacción de isomerización, colocán-
dose 50 cc. del catalizador acabado en un aparato de isome-
rización continua convencional. En el experimento, se intro-
duce etilbenceno en la zona de isomerización. El dispositi-
vo de reacción se mantiene a aproximadamente 20'4 atmósferas
manométricas, 460°C, y una relación molar de hidrógeno a
20 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
25 que se introduce isopropilbenceno, se obtiene una conversión
sustancial de éste último en trimetilbenceno.

30 EJEMPLO VII

El catalizador preparado según el Ejemplo II se

13.11.67



M D NOV

5 utilizó en un aparato de isomerización continua convencio-
nal. En el experimento se colocaron 25 cc. del catalizador
en la zona de la reacción de isomerización, y se introdu-
jo orto-xileno en dicha zona de reacción, de modo que se
10 mantuvo una velocidad espacial de 4'0. El dispositivo de
reacción se mantuvo a aproximadamente 20'4 atmósferas ma-
nométricas, 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 corrien-
10 te de producto indicaron que aproximadamente tuvo lugar
un 87% (de la cantidad de equilibrio) de conversión en para -
xileno.

EJEMPLO VIII

15 El catalizador preparado según el Ejemplo I ante-
rior se utiliza en una reacción de isomerización, colocan-
dose 50 cc. del catalizador acabado en un aparato de isome-
rización continua convencional. En el experimento, se in-
troduce 1-buteno en la zona de isomerización. El disposi-
20 tivo de reacción se mantiene a aproximadamente 54'4 atmós-
feras 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 experi-
mento similar, en el que se introdujo 1-penteno en el dis-
25 positivo de reacción mantenido a aproximadamente 68 atmós-
feras manométricas, y aproximadamente 180°C, se obtiene la
conversión sustancial del 1-penteno en 2-penteno.

EJEMPLO IX

30 El catalizador preparado según el Ejemplo II se



utiliza en un aparato adecuado de isomerización continua,
para determinar la actividad de isomerización de dicho ca-
talizador, En el experimento, se colocan 50 cc. del cata-
lizador en la zona de reacción de isomerización, y se in-
5 introduce 1-hexeno en dicha zona de reacción. El dispositi-
vo de reacción se mantiene a aproximadamente 68 atmósferas
manométricas y a una temperatura de aproximadamente 150°C.
Los análisis por cromatografía de gas-líquido de la corrien-
te de producto indican que tiene lugar una conversión sus-
10 tancial, siendo el producto principal 2-hexeno.

EJEMPLO X

El catalizador preparado según el Ejemplo II se
utiliza en un aparato de isomerización adecuado, para de-
15 terminar la actividad de isomerización de dicho cataliza-
dor. En el experimento se colocan 50 cc. de catalizador
acabado en la zona de reacción de isomerización, y se in-
troduce en la misma 3-metil-1-buteno. El dispositivo de
reacción se mantiene a aproximadamente 68 atmósferas mano-
20 métricas 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.

EJEMPLO XI

25 El catalizador preparado según el Ejemplo II an-
terior se emplea en una reacción de isomerización, colocán-
dose 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
30 de reacción se mantiene a aproximadamente 54'4 atmósferas



manométricas y 140°C. Se consigue una conversión sustancial del butano normal en isobutano, como se demuestra por cromatografía de gas-líquido.

EJEMPLO XII

5

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-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano y 3-metilpentano.

10

15

EJEMPLO XIII

20

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 200°C. Se obtiene una conversión sustancial del metilciclopentano en ciclohexano.

25

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 30 de Diciembre de 1965 bajo los números 517.845 y 517.853; y el 8 de Abril de 1966 bajo los números 541.128; 541.077 y 541.080

30



se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

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 siguientes:

15

1.- Un procedimiento para la conversión de hidrocarburos, caracterizado por poner en contacto dichos hidrocarburos con un compuesto catalítico que comprende una matriz de alúmina que contiene dispersado en ella un aluminosilicato cristalino finamente dividido que contiene tetraedros de sílice y alúmina con aberturas catalíticamente activo depositado sobre ella.

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea mordenita como aluminosilicato.

25

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea faujasita como aluminosilicato.

30

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la concentración de aluminosilicato en la matriz de alúmina está en el intervalo de desde aproximadamente 0'5 por ciento en peso hasta aproximadamente 20 por ciento en peso.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las

13.11.67

11 6 NOV 1967



reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque al menos uno de los ingredientes catalíticamente activos es un metal seleccionado del grupo que consta del Grupo VI y el Grupo VIII de la Tabla Periódica de los elementos.

5 6.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque al menos uno de los ingredientes catalíticamente activos es un halógeno seleccionado del grupo que consta de cloro, bromo y flúor.

10 7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los hidrocarburos se someten a un reformado en presencia del compuesto catalítico a presiones en el intervalo de desde aproximadamente 13'6 atmósferas manométricas hasta aproximadamente 68 atmósferas manométricas, y a temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 454°C hasta aproximadamente 538°C, y se recoge un producto reformado.

15 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se reforma una nafta con un punto de ebullición en el intervalo de desde aproximadamente 38°C hasta aproximadamente 204°C.

20 9.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los hidrocarburos se someten a isomerización en presencia del compuesto catalítico, a presiones en el intervalo de desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 100 atmósferas manométricas, y a temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 600°C, y se recoge un producto de isomerización.

25 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque es isomerizada una mezcla de hidrocar-

30



buros alcohol aromáticos.

5 11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, caracterizado porque al hidrocarburo alcohol aromático isomerizado es orto-xileno y el producto isomerizado recogido es para-xileno.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque son isomerizados hidrocarburos olefínicos.

10 13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque al menos uno de los hidrocarburos olefínicos está seleccionado del grupo que consta de 1-buteno, 1-penteno y 1 hexeno.

15 14.- Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque son isomerizados hidrocarburos saturados.

20 15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque al menos uno de los hidrocarburos saturados está seleccionado del grupo que consta de parafinas acíclicas, parafinas cíclicas, y parafinas de cadena recta que tienen entre 4 y 20 átomos de carbono.

16.- Un procedimiento para la conversión de hidrocarburos.

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

25 Esta Memoria consta de treinta hojas escritas a máquina por una solacara.

11 6 NOV. 1967

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizabur
for P.A.

13.11.67