

350397

P-37.653

Case 1199

**Memoria descriptiva**



9 ABR. 1938

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 METODO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR COM  
PUESTO SINTETICO" (Clase Internacional Bolj C10g)



Este invento se refiere a una nueva composición sintética que comprende un huesped de alúminosilicato -- cristalino sólido que tiene retículos cristalinos tridimensionales e inclusiones de sílice cristalográficamente importantes, dentro de la estructura reticular. Más específicamente, este invento se refiere a una composición -- que comprende un huesped de faujasita que tiene retículos tridimensionales y que tiene sílice cristalográficamente importante contenida dentro de la estructura reticular.

Este invento se refiere también a la preparación de dicha composición específica. Este invento se refiere además a la conversión de dicha composición específica en un soporte de catalizador exento de aglutinante, apropiado -- para ser utilizado como catalizador en un procedimiento -- de hidrocraqueo. Este invento se refiere adicionalmente -- a un nuevo catalizador de hidrocraqueo. Además, este invento se refiere a un nuevo procedimiento de hidrocraqueo.

Es un objeto del presente invento crear un procedimiento y un catalizador mejorados para el hidrocraqueo de hidrocarburos, el cual procedimiento da como resultado rendimientos aumentados de gasolina.

Un objeto adicional del presente invento es el de modificar las propiedades catalíticas de la faujasita como soporte de catalizador en el hidrocraqueo de hidrocarburos por la inclusión de sílice sólida dispersada -- cristalográficamente dentro de la estructura reticular -- tridimensional de la faujasita, mejorando de esta manera sus propiedades catalíticas cuando se utiliza como soporte de catalizador.

Los alúminosilicatos cristalinos han resultado

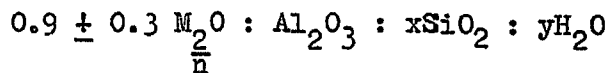


de amplia importancia en el campo de los catalizadores, y particularmente cuando se emplean como catalizadores - en reacciones de conversi3n de hidrocarburos. Se citan - numerosas composiciones en el ramo. En todos los casos, estos materiales est3n compuestos por tetraedros de 3t3-  
 mos de ox3geno con un 3tomo de silicio 3 un 3tomo de alu-  
 minio en su centro. El 3tomo de silicio tiene una valen-  
 cia +4 y est3 unido a uno de los dos enlaces de valencia  
 de cada uno de los cuatro 3tomos de ox3geno en la confi-  
 guraci3n tetra3drica. El otro enlace de valencia del 3to-  
 mo de ox3geno est3 unido a un 3tomo de silicio o de alu-  
 minio vecino. El aluminio tiene una valencia +3, y usual-  
 mente est3 asociado con un cati3n de valencia + 1 (o una  
 porci3n de un cati3n multivalente) pr3ximo a satisfacer  
 las necesidades el3ctricas de la configuraci3n tetra3dri-  
 ca. As3, se puede pensar en la estructura como una serie  
 de tetraedros centrados de aluminio o silicio ( $SiO_4$  o --  
 $AlO_4$ ) dispuestos en una manera ordenada, y reticulados en-  
 tre ellos por compartici3n com3n de 3tomos de ox3geno en  
 tres dimensiones. La configuraci3n global da como resulta-  
 do una proporci3n at3mica de O a Al + Si de 2 a 1. A causa  
 de esta disposici3n ordenada de los tetraedros, existen re-  
 t3culos tridimensionales uniformes que encierran espacios  
 vacios o poros, y el material difractar3 los haces de ra-  
 yos X para dar un espectro o dibujo de difracci3n diferen-  
 ciado o distinguible. Por lo tanto, tal como se utiliza -  
 aqu3, un material es de naturaleza cristalina, cuando sus  
 3tomos est3n dispuestos en forma de una estructura repeti-  
 da tridimensional ordenada. La posici3n de los 3tomos es  
 tal que un haz de rayos X que pasa a trav3s de su dispo-



sición ordenada será difractado y producirá un dibujo ca-  
racterístico sobre una película sensible a los rayos X.  
Una disposición ordenada diferente de átomos dará como -  
resultado un diferente dibujo de difracción distinguible  
o diferenciado. Es evidente que cuando los átomos están -  
dispuestos de una manera ordenada y repetida, resultan -  
cristalográficamente importantes. Es decir, difractarán  
los haces de rayos X de una manera característica dife-  
renciada. En contraste, un material amorfo no dará dibu-  
jos de difracción nítidos sino que solo producirá unos -  
pocos halos o aureolas de difracción imprecisos. Se ha en-  
contrado ahora que, por el método de este invento, se pue-  
de depositar sílice dentro de los intersticios de la es-  
tructura reticular tridimensional de un huesped cristali-  
no de aluminosilicato de una manera tridimensional y pe-  
riódica, que da como resultado una nueva composición cris-  
talográficamente importante.

Correspondientemente, el presente invento crea  
una composición catalítica sintética que comprende un -  
huesped sólido de aluminosilicato cristalino que tiene -  
retículos tridimensionales con sílice sólida periódicamen-  
te dispersada y cristalográficamente importante, conteni-  
da dentro de los retículos, que tiene la siguiente compo-  
sición química en proporción molar:



en que M es un catión, n es la valencia de M, X es un nú-  
mero dentro del margen entre aproximadamente 4 y aproxi-  
madamente 11, e y es un número menor de aproximadamente 5.

En otra de sus realizaciones, este invento se



refiere a un catalizador de hidrocrqueo sustancialmen-  
exento de aglutinante caracterizado por un soporte que  
comprende un huesped de aluminosilicato cristalino sólido  
que tiene retículos tridimensionales y sílice sólida cris-  
talográficamente importante contenida dentro de los retí-  
culos; y un metal o compuesto metálico del grupo VIII --  
mezclado o compuesto sobre dicho soporte.

Todavía en otra de sus realizaciones este in-  
vento se refiere a un procedimiento mejorado para el hi-  
drocrqueo de hidrocarburos, que comprende poner en con-  
tacto dichos hidrocarburos, en la presencia de hidrógeno,  
con un catalizador de hidrocrqueo sólido que comprende  
un soporte que contiene un huesped de faujasita cristali-  
na sólida que tiene retículos tridimensionales y cationes  
seleccionados del grupo que consiste en sodio, calcio, -  
magnesio e hidrógeno asociado con el tetraedro de alumi-  
nio de dichos retículos, y que tiene sílice sólida crista-  
lográficamente importante contenida dentro de los retícu-  
los y un metal o compuesto metálico del grupo VIII mezcla-  
do sobre dicho soporte, bajo condiciones de hidrocrqueo.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la sí-  
lice amorfa no producirá un dibujo de difracción distin-  
guible o diferenciado, y cuando el aluminosilicato cris-  
talino es dispersado en una matriz de sílice amorfa, no  
habrá una alternación selectiva importante de la difrac-  
ción como en el caso de la composición del presente inven-  
to. Se ha encontrado además que como resultado de la de-  
posición cristalográficamente importante de sílice sólida  
dentro de la estructura reticular de un huesped de alumi-  
nosilicato faujasita, las propiedades catalíticas del mis-



5 mo son aumentadas inesperadamente, especialmente con res-  
pecto a reacciones de hidrocraqueo. Esta nueva composi-  
ción que tiene un huesped de faujasita será citada segui-  
damente como tipo 0 para describir brevemente este mate-  
5 rial y distinguirlo de otros materiales de aluminosilica-  
to sintético. Se pueden emplear también en calidad de ---  
huéspedes otros aluminosilicatos cristalinos tales como  
mordenita, tipo A, filipsita, chabazita, o tipo X.

10 El tipo 0 se prepara formando primeramente las  
partículas de faujasita en una solución acuosa que con-  
tiene silicato de sodio en exceso. Las partículas de fau-  
jasita y una porción del silicato de sodio en exceso es  
separada entonces de la solución acuosa, y es suspendida  
con agua. Esta suspensión es secada por pulverización en  
15 una atmósfera que contiene dióxido de carbono. También -  
se puede preparar el tipo 0 suspendiendo faujasita pura  
en una solución diluída de un silicato de metal alcalino,  
y preferiblemente de silicato de sodio. Esta suspensión  
es secada por pulverización o es puesta en contacto de -  
20 otra manera con una atmósfera que contiene dióxido de car-  
bono. Aunque el mecanismo exacto no está comprendido, se  
cree que el silicato de sodio que está dispersado en el -  
huesped de faujasita reacciona con el dióxido de carbono  
para precipitar sílice sólida dentro de los poros de -  
25 faujasita y formar carbonato de sodio. El carbonato de -  
sodio soluble en agua es eliminado subsiguientemente me-  
diante lavado con agua. También es posible que la relación  
geométrica del huesped de faujasita y las cargas atómicas  
del mismo sea responsable, en parte, de la deposición -  
30 periódica y regular de la sílice sólida en lugares crista-



lográficos equivalentes dentro de la estructura reticu-  
 lar del huesped de faujasita: Se ha encontrado ahora que  
 el dibujo de difracción de rayos X del huesped de fauja-  
 sita, después de una deposición cristalográficamente im-  
 portante de sílice sólida dentro de la estructura reti-  
 5 cular, ha sido alterado. La nueva composición está carac-  
 terizada por alteraciones definidas y selectivas de las  
 intensidades relativas del dibujo de difracción de rayos  
 X, que prueban que la sílice sólida está presente en una  
 10 distribución periódica regular por todo el huesped de -  
 faujasita. Una interpretación matemática y cristalográfi-  
 ca completa de estos cambios de intensidad requiere asig-  
 narle una estructura diferente de la del huesped de fau-  
 jasita o de cualquiera de sus derivados intercambiados -  
 15 de iones. Los dibujos de difracción de rayos X para la -  
 faujasita de sodio pura y para un tipo O de sodio que --  
 tiene una proporción en moles de  $SiO_2/Al_2O_3$  de aproxima-  
 damente 6,1 están indicados en las columnas 1 y 2, res-  
 pectivamente, de la tabla 1. La columna 3 muestra el por-  
 20 centaje de cambio de intensidad de línea de la estructura  
 cristalina de la faujasita a la del tipo O.

TABLA I

	Dibujo de di- fracción de - Rayos X Valor d	1 intensidad de faujasita	Intensidad del 2 tipo O	3 % de cambio de intensidad
25	14,3	97	60.	62
	8,75	19	16	84
	7,51	12	14	116
	5,71	44	36	82
30	4,78	18	12	67



4,39	30	20	67
3,79	43	37	86
3,32	31	22	71
2,87	40	27	67

5 Se observará que todas las líneas del dibujo -  
de difracción de Rayos X están desplazadas de una manera  
individual y selectiva, teniendo una línea del dibujo -  
del tipo 0 una intensidad tan grande como de 116% de la  
de la faujasita, mientras que otra línea tiene una inten-  
10 sidad de solamente 62% de la de la faujasita. Esto mues-  
tra con claridad la alteración definida y selectiva de -  
intensidad relativa de las líneas de difracción de rayos  
X, y significa que la sílice depositada es cristalografi-  
camente importante.

15 El tipo 0 es preparado con facilidad de manera  
simultanea con la preparación del huésped de faujasita.  
Un método de preparación preferible emplea la utilización  
de una solución de aluminato reactivo y una suspensión -  
de sílice junto con una solución de hidróxido de sodio.  
20 Más específicamente, el hidróxido de sodio sólido es di-  
suelto en agua, y el aluminato de sodio sólido es disuel-  
to en esta. Se prepara una suspensión de sílice en agua -  
y se añade a la misma una solución de alúmina caustica.  
Las proporciones molares apropiadas y preferibles de es-  
25 tos reaccionantes están tabuladas seguidamente.

	Apropiadas	Preferidas
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	6 - 20	8 - 20
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,3 - 0,7	0,4 - 0,45
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	23 - 60	35 - 45

30 Los reaccionantes son mezclados con agitación  
a la temperatura ambiente y después son calentados hasta



una temperatura elevada próxima al punto de ebullición de la mezcla. Cuando se efectúa esencialmente a la presión atmosférica, las temperaturas apropiadas elevadas son desde aproximadamente 90 a aproximadamente 98°C. Los reaccionantes son envejecidos en estado de reposo a dicha temperatura elevada, con lo que se forman partículas de faujasita. La mezcla es enfriada y los sólidos son separados de las aguas madres. Es importante que quede en los sólidos algo de aguas madres residuales que contienen silicato de sodio. Los sólidos no deberán ser lavados con agua ya que esto puede eliminar todo el silicato de sodio desde los sólidos. Preferiblemente, los sólidos son separados por decantación, por centrifugación, o por la utilización de un filtro de tambor rotativo. Los sólidos resultantes son suspendidos de nuevo en agua suficiente para proporcionar una concentración de sólidos desde aproximadamente 15% hasta aproximadamente 20%. Acto seguido, esta suspensión es secada por pulverización en una cámara caliente de gas en movimiento mantenida a una temperatura desde aproximadamente 260°C hasta aproximadamente 510°C. Es importante que la atmósfera mantenida dentro de la cámara caliente contenga gas de dióxido de carbono. Esto se logra con facilidad empleando simplemente un calentador de fuego directo, tal que los productos de combustión pasan a través de la cámara caliente. El secado por pulverización se efectúa comprimiendo la suspensión uniforme de sólidos, silicato de sodio y agua a través de un orificio y dentro de la cámara caliente. Preferiblemente, las partículas secadas por pulverización son secadas hasta un contenido de humedad desde aproxima



damente 12 a aproximadamente 18% en peso. Las partículas tienen usualmente una distribución de tamaños de partículas similares a la de un catalizador de craqueo fluidificado o algo mayor. Las partículas secadas por pulverización son acto seguido lavadas con agua para eliminar cualesquiera componentes solubles en agua tales como carbonato de sodio y silicato de sodio. Las partículas lavadas con agua son secadas después para producir un polvo del tipo 0.

Hay algunas variables que afectarán a la proporción en moles final de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del material del tipo 0. Esta proporción final variará desde aproximadamente 4,0 hasta aproximadamente 11,0 y preferiblemente desde aproximadamente 4,5 hasta aproximadamente 7,0. Se prefieren especialmente proporciones finales globales desde aproximadamente 4,7 hasta aproximadamente 6,2. La primera variable es la proporción de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la estructura del huésped de faujasita, ya que esta proporción puede variar desde aproximadamente 3,0 hasta aproximadamente 6,0. Una segunda variable es la proporción molar de la sílice cristalográficamente importante, expresada en forma de moles de  $\text{SiO}_2$  por 1/8 de una célula unitaria del huésped de faujasita (por razones de conveniencia, 1/8 de una célula unitaria será citada en lo que sigue como un super-retículo de faujasita). Esta proporción es a su vez una función de la concentración de solución de silicato de sodio dentro del huésped de faujasita cuando éste último es puesto en contacto con el dióxido de carbono. Apropiadamente, el número de moles de  $\text{SiO}_2$  por super-retículo de faujasita es desde aproximadamente 1 hasta apro-



ximadamente 10, y preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 5.

5 El polvo de tipo 0 es aglomerado con facilidad en forma de macropartículas sustancialmente exentas de -  
 10 aglutinante de tamaño apropiado para operaciones de contacto en lecho fijo en reactores catalíticos y en lechos de adsorción. El polvo de tipo 0 puede ser mezclado con un aglutinante provisional tal como poli (alcohol vinílico) o Sterotex en cantidades desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 5% en peso. El aglutinante provisional es -  
 15 util como lubricante cuando se aglomeran las partículas por técnicas de granulación. El polvo mezclado puede ser configurado en la forma de macropartículas de tamaño, -  
 20 forma y resistencia mecánica deseadas, preferiblemente por una operación de granulación. Preferiblemente, se forman unos gránulos que tienen una resistencia al aplastamiento desde aproximadamente 2,7 a aproximadamente 4,5 -  
 25 kg. Después de esto, los gránulos son puestos en contacto con un gas que contiene oxígeno, tal como aire, a temperaturas elevadas. De esta manera, la mayor parte del -  
 30 aglutinante provisional será quemado, dejando macropartículas del tipo 0 sustancialmente exentas de aglutinante. Se entiende que las palabras "exenta de aglutinante" --  
 abarca partículas a las que no se ha añadido un aglutinante extraño diferente de una pequeña cantidad de aglutinante provisional que es quemado de forma sustancialmente -  
 completa. Las temperaturas requeridas para esta operación de combustión o de calcinación, son superiores a aproximadamente 399°C e inferiores a las temperaturas que daña-



rán sustancialmente la estructura del huesped de faujasi-  
ta. Las temperaturas de calcinación preferibles son desde  
aproximadamente 538°C hasta aproximadamente 593°C.

5 Las macropartículas de tipo O granuladas, cal-  
cinadas, sustancialmente exentas de aglutinante, resul-  
tantes, son convertidas con facilidad en un soporte de -  
catalizador mejorado por técnicas apropiadas de intercam-  
bio de iones. El tipo O granulado es activado catalítica-  
mente convirtiendo la forma de sodio del tipo O en la ---  
10 forma polivalente, en la forma de hidrógeno, en la forma  
denominada descationizada, o en mezclas de las mismas. ---  
Una forma polivalente preferible emplea el intercambio de  
iones de cationes divalentes tales como calcio o magnesio  
por una cantidad sustancial de los cationes de sodio. La  
15 forma de hidrógeno es preparada intercambiando iones de  
cationes de sodio por cationes de amonio hasta que se eli-  
mina al menos una porción sustancial de los cationes ori-  
ginales. Este intercambio puede estar seguido después por  
un tratamiento térmico de las partículas intercambiadas -  
20 de iones a temperaturas desde aproximadamente 100°C hasta  
aproximadamente 350°C, para descomponer los iones de amo-  
nio. Similarmente, se puede preparar una forma mixta com-  
binando estas operaciones, precediendo preferiblemente el  
intercambio o de iones divalentes al intercambio por io-  
25 nes de amonio. El intercambio de iones se efectúa de ma-  
nera física poniendo en contacto las macropartículas del  
tipo O granuladas con una o más soluciones acuosa que con-  
tienen los cationes deseados. Después que han sido activa-  
das las macropartículas del tipo O granuladas, puede ser  
30 preferible introducir en las mismas al menos un ingredien



te catalítico más. En algunas aplicaciones es preferible  
añadir un metal o compuesto metálico del grupo VIII a la  
forma activada de las macropartículas del tipo O granula-  
das. Se prefieren especialmente los metales seleccionados  
5 del grupo que consiste en platino, paladio, níquel y com-  
puestos de los mismos. En algunos casos, puede ser tam-  
bién deseable añadir otros metales de transición tales -  
como metales del grupo VI y tierras raras, a las macro-  
partículas del tipo O granuladas con el fin de alterar o  
10 modificar las propiedades catalíticas. Los metales del -  
grupo VIII son añadidos a las macropartículas del tipo O  
granuladas y activadas, por técnicas tales como impregna-  
ción o intercambio de iones. Preferiblemente, la concen-  
tración del metal del grupo VIII en las macropartículas  
15 es desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 3% -  
en peso para los metales del grupo del platino, tales co-  
mo platino y paladio, y desde aproximadamente 0,5 hasta  
aproximadamente 20% en peso para los metales del grupo -  
del hierro, tales como níquel. Estos metales pueden estar  
20 presentes en el estado elemental, o en forma de compuesto  
tal como la forma de óxido o de sulfuro. Estos cataliza-  
dores del tipo O granulados, que contienen metales del -  
grupo VIII son catalizadores preferidos para activar las  
reacciones de conversión de hidrocarburos tales como las  
25 que implican el mecanismo denominado del ión carbonio, -  
tales como isomerización o hidrocraqueo. Estos catalizado-  
res son también empleados apropiadamente para catalizar -  
muchas reacciones que comprenden hidrocarburos, tales co-  
mo alcoholación, reforma, hidrodeshidratación, craqueo  
30 y polimerización.

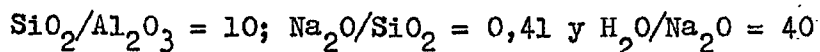


Un catalizador, especialmente preferido para -  
utilizarse en la catálisis de reacciones de hidrocraqueo  
en la presencia de hidrógeno, comprende un soporte de ma-  
cromoléculas del tipo O de la forma mixta de hidrógeno y  
de catión divalente que tiene níquel mezclado con el en -  
concentraciones desde aproximadamente 3 hasta aproximada-  
mente 8% en peso. Las condiciones de tratamiento de hidro-  
craqueo preferibles comprende velocidades espaciales hora-  
rias de líquido (VEHL) dentro del margen desde aproxima-  
mente 0,3 hasta aproximadamente 10, presiones dentro de  
un margen desde aproximadamente 51 hasta aproximadamente  
177 atmósferas manométricas, temperaturas desde aproxima-  
damente 204°C hasta aproximadamente 482°C, y proporciones  
de hidrógeno a materia prima de carga desde aproximadamen-  
te 0,534 hasta aproximadamente 8,900 m<sup>3</sup> en condiciones nor-  
males por litro (MCNL). Materias primas de carga apropia-  
das comprenden fracciones de petróleo pesadas tales como  
gas-oils o gasoleos, aceites de ciclo, destilados medios,  
querosenos, aceites de coquizador, aceite de esquistos, -  
aceite de arenas bituminosas, y en algunos casos incluso  
naftas. El procedimiento de hidrocraqueo se emplea para -  
convertir estas materias primas de carga en material de -  
margen de ebullición inferior y para eliminar contaminan-  
tes desde los mismos. Por ejemplo, el procedimiento de hi-  
drocraqueo es apropiado para convertir gas-oils en gasoli-  
na y/o en destilados medios. Se ha encontrado de manera --  
sorprendente que el catalizador preferible antes descrito  
que utiliza la faujasita del tipo O proporciona resultados  
de hidrocraqueo superiores a los de un catalizador similar  
que utiliza una faujasita "pura".



Los siguientes ejemplos están presentados para  
ilustrar con más detalle el presente invento.

Ejemplo I. Se prepararon una suspensión acuosa  
de sílice, y una solución de aluminato de sodio y una de  
hidróxido de sodio. La suspensión y las soluciones fue-  
ron mezcladas entre ellas para dar una mezcla que tenía  
las siguientes proporciones en moles:



La mezcla fue agitada a una temperatura de aproximadamen-  
te 38°C durante aproximadamente 20 horas. Después, la  
mezcla fue calentada hasta una temperatura de 95°C apro-  
ximadamente y fue envejecida en reposo durante aproxima-  
damente 48 horas a aproximadamente 95°C. Después, la mez-  
cla fué enfriada hasta aproximadamente 38°C y los sólidos  
fueron separados de las aguas madres en un filtro de  
tambor rotativo.

Una primera porción de la torta de filtración  
procedente del filtro de tambor rotatorio que contenía -  
aguas madres residuales fue suspendida de nuevo en agua  
para producir una suspensión con 18% de sólidos. Este -  
material fue secado por pulverización a través de un ato-  
mizador de tobera y dentro de una cámara caliente llena  
de aire caliente en movimiento. La temperatura a través  
de la cámara caliente variaba desde aproximadamente 260°C  
hasta aproximadamente 454°C. La cámara caliente fue ca-  
lentada mediante un quemador de fuego directo que produ-  
cía dióxido de carbono en la atmósfera de la cámara. Las  
condiciones en el aparato de secado por pulverización --  
fueron ajustadas para reducir el contenido de humedad de  
las partículas secadas por pulverización hasta aproxima-



damente 15%. Después, las partículas secadas por pulverización fueron lavadas con agua y secadas para producir el polvo del tipo 0. El polvo del tipo 0 fué mezclado con 2,27 kg de poli(alcohol vinílico) por 45,4 kg de polvo. El material mezclado fué granulado para producir gránulos de 3,12 mm con una resistencia al aplastamiento de 2,7 a 4,5 kg. Los gránulos fueron después calcinados en aire a aproximadamente 593°C.

Los gránulos calcinados fueron humectados con agua, y fueron intercambiados de iones con una solución de cloruro de calcio a 95°C. Después, los gránulos fueron lavados con agua e intercambiados de iones con una solución de cloruro de amonio. Después, estos gránulos fueron lavados con agua hasta que se habían eliminado sustancialmente todos los iones cloruro. Después, los gránulos fueron secados a una temperatura de 108°C. Los gránulos intercambiados de iones fueron impregnados con una solución de nitrato de níquel utilizando una técnica de evaporación en cubeta para producir un catalizador que contenía 5% en peso de níquel. Los gránulos impregnados fueron después oxidados a 482°C para producir un catalizador acabado, citado en lo que sigue como catalizador A.

Un segundo catalizador, denominado catalizador B, fué preparado de la misma manera que el catalizador A excepto que la torta de filtración procedente del tambor rotatorio es lavada repetidamente con agua hasta que no queda esencialmente silicato de sodio residual en la torta de filtración. Este material lavado a fondo fué convertido después en un soporte de catalizador granulado exento de aglutinante, de la misma manera que se describe ante-



riormente para el catalizador A. Se mostró por análisis con rayos X que este soporte de catalizador consistía esencialmente en faujasita pura. El soporte es intercambiado de iones e impregnado de la misma manera que el catalizador A para producir un segundo catalizador, citado en lo que sigue como catalizador B que tiene 5% de níquel.

Ejemplo II. El catalizador A fué cargado en un reactor de segunda etapa de una instalación experimental de hidrocrqueo de dos etapas. El reactor de primera etapa fué cargado con un catalizador de níquel y molibdeno depositado sobre un soporte de sílice y alúmina. La función principal del reactor de primera etapa era la de reducir el contenido de contaminantes de la materia prima de carga, especialmente su contenido de nitrógeno, para mejorar la estabilidad del catalizador en la segunda etapa. La instalación estaba dispuesta de manera que el fluido saliente total de la primera etapa fué enviado directamente al reactor de segunda etapa sin ninguna purificación intermedia. La función del reactor de segunda etapa era principalmente la de hidrocrquear el fluido saliente de primera etapa para dar el margen deseado de puntos de ebullición. El catalizador de ambas etapas fué reducido previamente y sulfurado previamente antes de la introducción de la materia prima de carga.

Una mezcla de aceite Diesel y de aceite de ciclo fué utilizada como materia prima de carga. Esta materia prima de carga tenía una densidad de 0,8855 a una temperatura de 15,6°C, un punto de ebullición inicial de aproximadamente 149°C, un punto de ebullición de 5% de aproximadamente 196°C, un punto de ebullición de 50% de -



19

265°C, y un punto de ebullición final de aproximadamente  
349°C. La materia prima de carga tenía un contenido de -  
azufre de aproximadamente 0,49% en peso, un contenido de  
nitrógeno de aproximadamente 2000 ppm en peso, y un con-  
tenido de compuestos aromáticos de aproximadamente 45%  
en volumen de líquido. La materia prima de carga fué ---  
fraccionada en el reactor de primera etapa y las condicio-  
nes de trabajo de la instalación experimental fueron es-  
tablecidas de la siguiente manera: presión en la instala-  
ción experimental - 102 atmósferas manométricas; circula-  
ción de hidrógeno - 1,78 m<sup>3</sup> en condiciones normales por  
litro de alimentación; proporción de alimentación combi-  
nada volumétrica (alimentación de nueva aportación más -  
alimentación de recirculación dividida por alimentación  
de nueva aportación) en el primer reactor = 1,0; propor-  
ción volumétrica de alimentaciones combinadas en el se-  
gundo reactor - 2,0. Las temperaturas en el primer reac-  
tor fueron aumentadas hasta aproximadamente 377°C y las  
temperaturas de la segunda etapa fueron ajustadas para -  
producir un producto de gasolina con un punto de ebulli-  
ción final de 204°C, retirado de la instalación. Se efec-  
tuaron una serie de ensayos en los que se efectuaron ba-  
lances de peso para evaluar el rendimiento y la calidad  
de los productos obtenidos de las instalaciones experimen-  
tales. La columna 1 de la tabla 2 muestra los resultados  
de un promedio de 10 ensayos, y representa el rendimiento  
de la instalación que utiliza catalizador A como cataliza-  
dor de hidrocraqueo.

Se efectuó otro experimento utilizando la mate-  
ria prima de carga antes descrita. Se cargó catalizador -



5 B en el reactor de segunda etapa. Todas las otras condiciones fueron mantenidas iguales a las utilizadas en el experimento anterior. La columna 2 de la tabla 2 muestra los resultados de un promedio de 8 ensayos y representa el rendimiento esperado utilizando catalizador B como catalizador de hidrocraqueo.

TABLA 2

<u>Columna</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Catalizador en la segunda etapa	A	B
Resultados del tratamiento		
Temperatura máxima de la primera etapa, °C	376	377
Temperatura máxima de la segunda etapa, °C	394	391
Consumo de hidrógeno de la segunda etapa (MCNL)	0,324	0,343
Producto		
Densidad a 15,6°C	0.7547	0.7628
Aromáticos de C <sub>7</sub> , en volumen	30	29
Rendimientos y octanos		
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> (MCNL)	0,0022	0,0024
C <sub>4</sub> % en volumen	16,0	18,8
C <sub>5</sub> % en volumen	12,0	14,2
C <sub>6</sub> % en volumen	12,5	14,0
C <sub>7</sub> - 204°C., % en volumen	77,0	72,2
Indice de octano sin mezcla F - 1	79,5	77,0

30 Como el objeto de este experimento es el de -- convertir la materia prima de carga antes descrita en un máximo de gasolina para utilizarse como combustible para motores, una comparación de los resultados mostrados en la tabla 2 muestra que el catalizador A es abrumadoramente superior al catalizador B para realizar este objetivo.

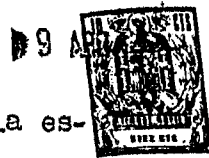


Se deberá observar que el catalizador B ha producido más hidrocarburos ligeros (metano, etano y propano) que el catalizador A (0,0024 MCNL comparado con 0,0022). Dado que estos hidrocarburos ligeros son demasiado volátiles para ser utilizados como combustible para motores, representan una pérdida de rendimiento de gasolina mostrando de esta manera una ventaja para el catalizador A. También requiere más hidrógeno para producir hidrocarburos ligeros en exceso que son responsables (al menos en parte) del exceso de consumo de hidrógeno para el catalizador B con relación al catalizador A. Esto es también una ventaja para el catalizador A, ya que el hidrógeno es un material crudo costoso, y es costosos de comprimir hasta la presión de la instalación. El margen de ebullición de la gasolina normal es desde aproximadamente un material de C<sub>5</sub> hasta aproximadamente un material de punto de ebullición final de 204°C. El rendimiento de esta gasolina con el catalizador A es de 101,5% en volumen de líquido de alimentación, mientras que resultó sólo 100,4% en volumen de líquido para el catalizador B. Además, el rendimiento de componentes C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> en la gasolina que utiliza el catalizador B es mayor que para la gasolina que utiliza el catalizador A, y como estos componentes también tienen una importante volatilidad, no será posible añadir a estos tanto butano, para fines de control de la presión de vapor, como a la gasolina producida a partir del catalizador A. Esto significa que el rendimiento de gasolina acabada (incluyendo butano) será incluso superior para la gasolina producida utilizando catalizador A con relación a la gasolina producida utilizando catalizador B. Finalmen-



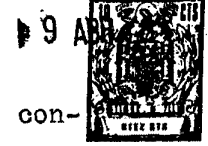
te, el índice de octano sin mezcla F-1 es 2,5 unidades mayor para la gasolina producida utilizando catalizador A, con relación a la producida utilizando catalizador B, lo que es una ventaja muy importante para el catalizador A. Por lo tanto, resulta evidente que se produce más gasolina que tiene un índice de octano sin mezcla F-1 mayor utilizando el catalizador de hidrocraqueo soportado en tipo O que un catalizador de hidrocraqueo soportado en faujasita pura.

Ejemplo III. Este ejemplo se presenta para -- ilustrar otro método para la producción de aluminosilicato cristalino de tipo O. Un polvo de faujasita pura que tiene una proporción en moles de sílice a alúmina de aproximadamente 4,9/1 es empapado en un exceso de solución de silicato de sodio que tiene aproximadamente 10 moles de  $(Na_2O)_{0,4} SiO_2$  por litro. El volumen de cada super-retículo de la estructura de faujasita es de aproximadamente 800 Angstroms cúbicos y las cantidades de solución y polvo están seleccionadas para distribuir aproximadamente 5 moléculas de  $(Na_2O)_{0,4} SiO_2$  por super-retículo. El líquido en exceso es eliminado por filtración y la faujasita que contiene el silicato de sodio es expuesta a una atmósfera con exceso de dióxido de carbono para formar carbonato de sodio y sílice coloidal precipitada. A causa de la estructura reticular de la faujasita, los átomos de  $SiO_2$  en cada parte de la estructura reticular son precipitados de forma esencialmente independiente entre ellos. Este producto es lavado después para eliminar carbonato de sodio en exceso y es calcinado hasta aproximadamente 482°C para deshidratar "in situ" el  $SiO_2$ . El análisis del



material calcinado revela que el  $\text{SiO}_2$  dentro de la estructura reticular de la faujasita es cristalográficamente importante porque produce un cambio selectivo de intensidad de las líneas de difracción de faujasita característico del tipo O. Se podría esperar que una simple dilución o contaminación con sílice disminuyese todas las intensidades por el mismo factor.

Ejemplo IV. Este ejemplo está presentado para ilustrar la sensibilidad mejorada a la temperatura y por lo tanto la facilidad de control de un procedimiento de hidrocrqueo que utiliza un catalizador con soporte tipo O, cuando se compara con un soporte de faujasita "pura". El catalizador de hidrocrqueo soportado en tipo O, preparado tal como se describe en el Ejemplo I, fué cargado en la instalación experimental descrita en el Ejemplo II. La alimentación de nueva aportación fué bombeada en la instalación a una velocidad constante, y el fluido saliente de material del reactor de la segunda etapa, que hierve por encima de  $204^\circ\text{C}$ , fué recogido en un recipiente de reserva o almacenamiento graduado. Este material pesado fué bombeado a una velocidad constante desde aquél, de vuelta al reactor de segunda etapa. La temperatura del reactor de segunda etapa fué controlada por el nivel de material recirculado en el recipiente. Si aumenta el nivel del almacenamiento, un controlador automático aumenta la temperatura del reactor de segunda etapa, lo cual provoca una mayor conversión y esto actúa para reducir el almacenamiento de material pesado. Un catalizador que tiene una gran sensibilidad a la temperatura (un gran cambio de conversión para un pequeño cambio de temperaturas) provo-



cará amplias fluctuaciones de conversión cuando se controla de la manera anterior. Similarmente, cualquier otro sistema de control que contenga un catalizador muy sensible a la temperatura, hace muy difíciles las operaciones de desarrollo fácil. Con el anterior sistema de control, la sensibilidad a la temperatura de catalizador es medida por la conversión durante un periodo de tiempo dado. La conversión es definida aquí por la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de conversión} = 100 - 100 \frac{\left( \begin{array}{l} \text{Cambio en la reserva o almacenamiento} \\ \text{del recipiente.} \\ \text{Volumen de la carga durante el periodo} \\ \text{de tiempo para el aumento del almacenamiento.} \end{array} \right)}{\text{Cambio en la reserva o almacenamiento del recipiente.}}$$

Los porcentajes de conversión diaria calculados durante un periodo de 16 días, obtenidos simultaneamente con los datos tabulados en el Ejemplo II utilizando el catalizador A soportado con tipo O. Aparecen en la tabla 3 junto con los porcentajes de conversión diaria durante un periodo de 18 días para un catalizador B de hidrocraqueo con soporte de faujasita "pura", utilizado en el reactor de segunda etapa y obtenido simultaneamente con los datos tabulados en el Ejemplo II.

TABLA 3

Días en experimentación	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% de conversión, tipo O	99,5	99,0	100,5	101	101	100,5	99,3	100,6	101
% de conversión, faujasita pura	98,5	101,0	98,5	102,0	98,5	104,0	97,5	100	97
Días en experimentación	10	11	12	13	14	15	16	17	18
% de conversión, tipo O	102*	100,2	101	101	100,2	100,2	98,8	---	---
% de conversión, faujasita pura	100,8	103,5	96,5	99,0	103,0	97,5	102,7	97,7	99,9

(-) Tuvo lugar un trastorno de la instalación



entre estos puntos.

Una comparación cuidadosa de los porcentajes de conversión para el catalizador A con el catalizador B, muestra que el catalizador A es menos sensible a la temperatura y por lo tanto es un catalizador comercial más satisfactorio.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 13 de Febrero de 1967, bajo el número 615.371, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

### REIVINDICACIONES

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:

1º.- Un método para la preparación de un catalizador compuesto sintético, que comprende mezclar soluciones acuosas de sílice, aluminato de sodio e hidróxido de sodio para formar una suspensión que tiene una proporción en moles de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 20, una proporción en moles de  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{SiO}_2$  desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 0,7 y una proporción en moles de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$  desde aproximadamente 23 hasta aproximadamente 60; envejecer dicha suspen-



5  
10  
15  
20  
25  
30

sión con agitación, envejecer dicha suspensión a una temperatura elevada sin agitación; agitar la mezcla resultante y enfriar la mezcla; separar los sólidos resultantes y una porción del líquido circundante de la mezcla restante; suspender los sólidos y dicho líquido en agua; secar por pulverización la suspensión resultante en una cámara caliente que contiene dióxido de carbono mantenida a una temperatura dentro de un margen desde aproximadamente - 260°C hasta aproximadamente 510°C; recuperar y lavar las partículas secadas por pulverización resultantes; secar las partículas lavadas; recuperar las partículas de catalizador sintético resultantes que comprenden la forma de sodio de un huesped de aluminosilicato que tiene sílice cristalográficamente importante dispersada periódicamente dentro de los retículos tridimensionales del mismo.

2º.- El método de la reivindicación 1, caracterizado además porque las partículas de catalizador sintético resultantes son transformadas en un catalizador de hidrocrqueo mezclando dichas partículas con un aglutinante provisional, granulando la mezcla resultante para formar gránulos de tamaño y forma deseados, calcinando los gránulos resultantes y quemando el aglutinante provisional, intercambiando de iones los gránulos calcinados sustancialmente exentos de aglutinante resultantes, con al menos una solución acuosa catiónica para reducir su contenido de iones de sodio, mezclando o componiendo los gránulos intercambiados de iones con un metal o compuesto metálico del grupo VIII, y recuperando el catalizador de hidrocrqueo resultante.

3º.- El método de la reivindicación 2, caracte-



5  
rizado además porque los gránulos calcinados son intercambiados de iones con una primera solución que comprende cationes polivalentes, y una segunda solución que comprende cationes de amonio, y el metal o compuesto metálico del grupo VIII es níquel o un compuesto del mismo.

10  
4º.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque las soluciones acuosas de sílice, aluminato de sodio e hidróxido de sodio son mezcladas para formar una suspensión que tiene una proporción en moles de  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 12, una proporción en moles de  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{SiO}_2$  desde aproximadamente 0,40 hasta aproximadamente 0,45 y una proporción en moles de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$  desde aproximadamente 35 hasta aproximadamente 45.

15  
5º.- Un método para la preparación de un catalizador compuesto sintético.

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

20  
Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

1 ABR. 1969

P.A.

PSO/.