

P.- 39.429

U.S. 667.660

358115

Memoria descriptiva



22 OCT 1933

22 OCT 1933

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR SELECTIVAMENTE HIDRO-CARBUROS DE CADENA RECTA DE UNA ALIMENTACION HIDRO-CARBONADA" (Clase Internacional ClOg).

15.10.68

- 1 -

22 061.



5 Este invento se refiere a la eliminación de hidrocarburos de cadena recta desde materias primas de alimentación hidrocarbonadas que los contienen en combinación con hidrocarburos de cadena no recta. Más particularmente, se refiere a la utilización de un catalizador mejorado para este fin, el cual catalizador comprende una zeolita de aluminosilicato cristalino de la variedad de erionita. Todavía más particularmente, se refiere a un procedimiento de hidrocraqueo selectivo, o craqueo hidrogenante selectivo, 10 realizado en la presencia de un catalizador de erionita que tiene un bajo contenido de potasio y combinado con un componente de hidrogenación metálico, conduciéndose dicho procedimiento imponiendo una presión de hidrógeno sustancial. En sus aspectos más preferidos el invento se refiere a la 15 mejora del índice de octano de alimentaciones de nafta utilizando el procedimiento antes descrito, particularmente en conexión con operaciones convencionales de reforma en que se puede utilizar el catalizador antes descrito antes, durante o después de la operación de reforma, con el fin de 20 eliminar los componentes de cadena recta que producen bajos índices de octano de la alimentación derivada del petróleo y/o del producto.

25 La conversión y revalorización de hidrocarburos con catalizadores de zeolita de aluminosilicato cristalinos son ahora bien conocidas en el ramo. La utilización de estos materiales para fines tales como hidrocraqueo se ha dirigido generalmente a materias primas de alimentación derivadas del petróleo típicas, tales como gas-oils, etc., que son convertidas normalmente en productos de menor punto de 30 ebullición útiles como gasolina. Las zeolitas cristalinas



empleadas para dichos fines tienen usualmente aberturas de
poros uniformes de aproximadamente 6 a 15 Angstroms, y por
lo tanto no son selectivas; es decir, sustancialmente la
totalidad de las moléculas de alimentación son admitidas
5 dentro de la estructura de poros de la zeolita y son con-
vertidas. Para muchos fines, se desea el hidrocraqueo se-
lectivo de especies moleculares particulares en la alimen-
tación con la exclusión sustancial de otras. Por ejemplo,
la mejora del índice de octano de fracciones de nafta se
10 puede lograr hidrocraqueando selectivamente solo los hidro-
carburos de cadena recta (por ejemplo olefinas, parafinas,
etc.) que tienden a producir bajos índices de octano, eli-
minando después de esto los productos hidrocraqueados, y
recuperando finalmente un producto de mayor índice de octa-
15 no. El hidrocraqueo selectivo de hidrocarburos de cadena
recta contenidos en fracciones de aceite lubricante o de
gas-oil es también valioso para la finalidad de reducir el
punto de congelación o de desparafinar.

La utilización de una zeolita cristalina de gran
20 tamaño de poros no selectiva (por ejemplo de 6 a 15 Angstroms)
para tales fines es en gran manera ineficaz, ya que las mo-
léculas deseadas de la alimentación (por ejemplo compuestos
aromáticos) son admitidas dentro de los poros de zeolita y
son convertidas conjuntamente con los hidrocarburos de ca-
25 dena recta. Se ha encontrado ahora que una variedad especí-
fica de una zeolita de pequeño tamaño de poros proporciona
un componente catalítico valioso y único en su género para
el hidrocraqueo selectivo de hidrocarburos de cadena recta.
Esta variedad es definida aquí como un tipo de "erionita"
30 de zeolita cristalina.



La erionita propiamente dicha es una zeolita natural que tiene aberturas de poros elípticas de aproximadamente 4,7 a 5,2 Angstroms en su eje principal. La contrapartida sintética ha sido designada en el ramo como "Zeolita T", en la patente USA 2.950.952, y está caracterizada por una composición estequiométrica, en términos de proporciones en moles de óxidos, como sigue:

$$1,1 \pm 0,4 \sqrt{x\text{Na}_2\text{O}:(1-x)\text{K}_2\text{O}} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 6,9 \pm 0,5 \text{SiO}_2 : y\text{H}_2\text{O}$$
 en que "x" es cualquier valor entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,8, e "y" es cualquier valor desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 8.- La última patente describe además espectros de difracción de rayos X típicos poseídos por la Zeolita T. Por toda esta memoria y en las reivindicaciones, se pretende que el término "erionita" incluya los minerales naturales y sus contrapartidas sintéticas.

La aptitud catalítica de la erionita para convertir selectivamente hidrocarburos de cadena recta contenidos en mezcla con hidrocarburos de cadena no recta es mejorada notablemente cuando el contenido de potasio de la erionita es inferior a aproximadamente 4% en peso, preferiblemente inferior a aproximadamente 3,5% en peso, más preferiblemente inferior a aproximadamente 2,6% en peso, y lo más preferiblemente inferior a aproximadamente 1,5% en peso. Antes de la eliminación de potasio, la forma mineral natural de erionita tiene usualmente un contenido de potasio dentro del margen de aproximadamente 2,5 a 8% en peso y la forma sintética tiene usualmente uno dentro del margen de aproximadamente 6 a 10% en peso. Medios convencionales para reducir el contenido de potasio tales como intercambio de iones

27



5 con un catión sustituyente serán normalmente solo suficien-
tes para reducir el contenido de potasio en aproximadamen-
te 30%, por ejemplo hasta un valor de aproximadamente 4 a
6% en peso de potasio. De acuerdo con el presente invento,
se crean diversos medios para reducir adicionalmente el con-
tenido de potasio hasta los valores requeridos aquí pres-
critos. Esta eliminación adicional de potasio tiene el sor-
prendente efecto de aumentar la aptitud de conversión selec-
tiva del material de erionita, para aumentar notablemente
10 su utilidad en calidad de catalizador para la conversión
selectiva de hidrocarburos de cadena recta. Los catalizadores
del invento encontrarán su mayor utilidad en el procedimiento
de hidrocraquear selectivamente componentes de cadena recta
en una materia prima de alimentación hidrocarbonada, parti-
15 cularmente en una materia prima de alimentación de nafta,
antes o después de operaciones de reforma convencionales.

Los materiales de partida para la preparación de
los catalizadores del invento serán la forma natural o sin-
tética de erionita. Tal como se ha mencionado, la forma sin-
tética de erionita ha sido designada como "Zeolita T" en la
20 patente USA 2.950.952, que contiene detalles completos en
cuanto a la composición y al método de preparación. La erio-
nita mineral natural tiene aproximadamente la misma composi-
ción y puede ser caracterizada por el espectro de difracción
25 de rayos X siguiente:



22 OCT

Espectro de difracción de rayos X de la erionita

	<u>hkl</u>	<u>d</u>	<u>I/I₁</u>
	<u>Erionita natural (1)</u>		
5	100	11,46	100
	101	9,14	8,5
	002	7,55	7,8
	110	6,61	40,6
	102	6,30	4,9
	200	5,72	5,3
	201	5,35	6,9
10	103	4,61	4,1
	202	4,56	5,8
	210	4,33	24,8
	211	4,16	10,9
	300	3,81	14,2
	212	3,75	40,4
	104	3,58	21,3
	302	3,40	0,7
15	220	3,30	16,6
	213	3,28	6,2
	310	3,171	6,6
	204	3,145	12,6
	311	3,104	3,3
	312	2,921	6,5
	400	2,857	26,8
	214	2,839	21,0
20	401	2,809	21,8
	402	2,673	7,3
	006	2,512	1,3
	410	2,495	5,6
	322)		
	215)	2,477	8,8
	330	2,200	4,3
25	332	2,113	3,2
	306	2,096	1,2
	422	2,078	2,8
	512	1,982	2,7
	504	1,955	1,8
	008	1,883	7,1

(1) Erionita de Jersey Valley suministrada por Nevada Bureau of Mines.



22

La forma natural o sintética de erionita es tratada acto seguido para eliminar una proporción sustancial de su contenido original de potasio para reducir la concentración de potasio hasta los márgenes antes indicados. Esto se puede lograr por diversos medios. Dos de los medios más convenientes implican la utilización de altas temperaturas en el intercambio de iones con una solución apropiada que contiene un catión de sustitución, o múltiples intercambios con dos o más tipos diferentes de cationes de sustitución lo cual tiene el efecto de reducir el contenido de ión potasio en un mayor grado que lo que es posible mediante la utilización de sólo un catión de sustitución.

En primer lugar, se ha encontrado que el intercambio de iones convencional con ciertas soluciones catiónicas a altas temperaturas logrará el grado deseado de reducción del contenido de potasio. A este respecto, será necesario conducir el intercambio de iones a temperaturas dentro del margen de aproximadamente 65 a 149°C, preferiblemente de 82 a 107°C, y será necesario adicionalmente realizar múltiples intercambios con la solución catiónica. Generalmente, se requerirán al menos 2 intercambios y preferiblemente 3 intercambios para lograr el deseado grado de reducción. Además de la temperatura a la que se conducen los intercambios, se ha encontrado que el tipo de catión y de anión presentes en las soluciones de intercambio tendrá un efecto sobre el grado de reducción que se puede alcanzar. Cationes apropiados incluirán cationes hidrógeno, amonio, sodio, magnesio, zinc y calcio. Aniones apropiados incluirán aniones nitrato, sulfato, cloruro y acetato. Entre éstos, combinaciones de (1) catión hidrógeno con los aniones nitrato,



22

cloruro o sulfato (soluciones ácidas); y de (2) catión amonio con uno de los aniones antes mencionados, son consideradas las más eficaces para reducir el contenido de potasio. Con estas soluciones ácidas, las concentraciones deberán ser mantenidas en bajos valores para evitar el deterioro de la estructura cristalina. Así, por ejemplo, con soluciones de ácido clorhídrico y nítrico, la solución es mantenida menos de 1 N. Aunque tiene lugar alguna sustitución de potasio por los cationes metálicos, lo es en menor grado que con los cationes hidrógeno o amonio. La sustitución de iones potasio por cationes sodio no será apropiada usualmente para la mayor parte de las operaciones catalíticas.

El segundo medio para reducir el contenido de potasio hasta los márgenes deseados implica la utilización de múltiple intercambio de cationes a la temperatura ambiente utilizando soluciones de cationes que contienen hidrógeno y soluciones que contienen cationes metálicos. Por intercambio inicial de la erionita con cationes que contienen hidrógeno seguido por intercambio por cationes metálicos, se pueden lograr las bajas concentraciones de potasio. En este tratamiento de intercambio múltiple de iones, la erionita será preferiblemente tratada en primer lugar bajo condiciones muy ácidas, por ejemplo un pH de 1,5, con un ácido o una solución de una sal de una base débil y un ácido fuerte. Las sales amónicas de ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico son particularmente apropiadas para este fin. El intercambio con iones hidrógeno y/o amonio inicial será suficiente para reducir el contenido de potasio en aproximadamente 40 a 60%, es decir hasta concentraciones de potasio de aproximadamente 2 a 3,5% en peso de la erionita.

15.10.68



22 OCT

Después de este tratamiento inicial con iones amonio o hidrógeno, la reducción adicional del contenido de potasio se logra por intercambio con un catión metálico. Cationes metálicos típicos incluirán cationes de metales de los grupos IA, IB, IIA, IIB, VIIB y VIII, particularmente IB, IIB y VIII, y lo más particularmente metales del grupo IIB de la Tabla Periódica, por ejemplo zinc y cadmio. Este segundo tratamiento de intercambio de iones será suficiente usualmente para reducir adicionalmente el contenido de potasio en aproximadamente 50 a 90%, es decir hasta concentraciones de aproximadamente 0,5 a 3,0% en peso de la erionita. Para los catalizadores apropiados para utilizarse en reacciones de reforma hidrogenante, un método preferido consistirá en un intercambio inicial con ión amonio seguido por intercambio con un catión metálico del grupo IIA, por ejemplo para introducir calcio o magnesio. Esto dará como resultado usualmente una erionita mixta con iones metálicos y con iones que contienen hidrógeno. El contenido de ión hidrógeno puede ser aumentado adicionalmente por nuevo intercambio con ión amonio.

Una pequeña reducción final del contenido de potasio se logra por incorporación de un componente de hidrogenación. En esta última etapa la reducción del contenido de potasio es comparativamente pequeña. En el caso de los catalizadores preparados utilizando complejos de amonio y soluciones amoniacaes de metales tales como metales del grupo del platino, esta eliminación incremental final puede ser considerada como un intercambio adicional con ión amonio; aunque con las diluciones usualmente empleadas es esencialmente una etapa del lavado adicional que sirve para



226

eliminar los iones potasio desplazados por el intercambio con iones metálicos.

5 Los intercambios implican contacto con la erionita, con agitación, con soluciones acuosas que contienen el ión intercambiador en concentraciones que oscilan entre aproximadamente 5 y 30% en peso, preferiblemente una concentración de 10 a 25% en peso durante periodos que oscilan entre 1 y 30 horas, preferiblemente 2 y 6 horas. La técnica preferida de intercambio implica suspensión en agua de la erionita y adición a esto de una solución concentrada, con buena agitación, de manera que la concentración resultante del ión de intercambio entra dentro de márgenes preferidos. Después del intercambio y de la eliminación de la solución en contacto por filtración, la torta es lavada con agua por suspensión, con buena agitación en proporciones típicas de aproximadamente de 1 a 10 partes en peso de agua durante periodos típicos de 0,5 a 2, por ejemplo aproximadamente 1 hora. En el caso de intercambios con iones amonio y zinc (soluciones moderadamente ácidas) se desea que todo contacto con solución de tratamiento y los lavados se efectúen a la temperatura ambiente para evitar pérdidas por cristalización. Los catalizadores descritos subsiguientemente y preparados por múltiples intercambios de iones fueron lavados con agua una vez después de cada intercambio y tres veces después del último intercambio.

25 Como una etapa adicional en la preparación de los catalizadores del invento, el catalizador es combinado preferiblemente con un componente de hidrogenación metálico activo que puede escogerse entre los grupos V-B, VI-B, VII-B o VIII de la Tabla Periódica y que es ilustrado apropiada-



mente por los metales cobalto, níquel, platino, paladio, molibdeno, wolframio, etc. El componente de hidrogenación puede estar en la forma del metal libre como en el caso de los metales del grupo del platino, o en forma del óxido o sulfuro tal como en el caso del cobalto, etc, o en forma de mezclas de dichos metales, óxidos o sulfuros. Los metales del grupo del platino (es decir metales de las series del platino y paladio) serán preferidos para los fines del presente invento, siendo particularmente preferido el paladio. La incorporación del componente de hidrogenación puede efectuarse por cualquier técnica convencional tal como intercambio de iones seguido por reducción, impregnación, etc. Cuando se emplea paladio, la erionita es impregnada preferiblemente con una solución amoniacal de cloruro de paladio suficiente para producir la cantidad deseada de metal de hidrogenación en el producto final, y acto seguido es sacada y calcinada a una temperatura desde 427 a 538°C. La reducción del metal se efectúa acto seguido separadamente o en la reacción de hidrocraqueo propiamente dicha. La cantidad de componente de hidrogenación puede oscilar entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 25% en peso, preferiblemente entre aproximadamente 10% en peso, basado en el peso del producto final. En el caso de metales del grupo del platino, por ejemplo paladio, la cantidad preferida estará dentro del margen de aproximadamente 0,1 a 6, por ejemplo será de 0,5 a 3% en peso basado en el catalizador seco.

Se ha encontrado además que la actividad y eficacia de ciertos catalizadores aquí utilizados pueden ser mejoradas sustancialmente por contacto con azufre antes o durante su utilización en el procedimiento de hidrocraqueo



selectivo. Específicamente, los catalizadores del invento en que la erionita ha sido intercambiada con cationes de metales del grupo II-B, son particularmente susceptibles de mejora mediante activación con azufre. El catalizador es preferiblemente activado con azufre en estos casos para aumentar su actividad por contacto con una alimentación que contiene azufre o, si la alimentación tiene un bajo contenido de azufre, con sulfuro de hidrógeno o con un compuesto de azufre añadido que es convertible con facilidad en sulfuro de hidrógeno bajo las condiciones de hidrogenación empleadas, por ejemplo disulfuro de carbono, etc. La extensión de este tratamiento de activación con azufre deberá ser suficiente para incorporar en el catalizador 0,5 a 15% en peso de azufre.

Las materias primas de alimentación utilizadas en el presente invento incluirán generalmente mezclas de hidrocarburos y particularmente destilados de petróleo que entran dentro del margen aproximado de aproximadamente 27 a aproximadamente 399°C, el cual margen incluirá naftas, gasolinas, querosenos, gas-oils, destilados medios, etc. Preferiblemente, la alimentación será una que contiene predominantemente nafta y puede consistir en naftas de bajo punto de ebullición o de alto punto de ebullición. Alimentaciones de bajo punto de ebullición típicas tendrán márgenes de ebullición de aproximadamente 10 a 221°C, preferiblemente de 24 a 82°C, mientras que alimentaciones de naftas pesadas típicas hervirán dentro del margen de aproximadamente 176 a 232°C, preferiblemente de 190 a 221°C. Ejemplos de dichas materias primas de alimentación, tanto de bajo punto de ebullición como de alto punto de ebullición, son fracciones de naf

22 OCT



ta vírgenes tales como nafta C₅-C₆, nafta virgen pesada, nafta de coquizador pesada, nafta pesada craqueada con vapor de agua, nafta catalítica pesada, etc. Materias primas de alimentación particularmente preferidas incluirán las naftas ligeras que se describen anteriormente, naftas apropiadas como alimentaciones para aparatos de reforma hidrogenante y productos de nafta procedentes de la operación de la operación de reforma hidrogenante, las cuales alimentaciones hervirán típicamente dentro del margen de aproximadamente 10 a 204°C, preferiblemente de 27 a 176°C. Una alimentación de primera calidad para el aparato de reforma hidrogenante tendrá un margen de ebullición de aproximadamente 82 a 187°C. Una exigencia para las materias primas de alimentación utilizadas en el presente invento es que estas contengan una cantidad sustancial de hidrocarburos de cadena recta que son convertidos o eliminados de acuerdo con el presente invento.

Las anteriores materias primas de alimentación son tratadas con los catalizadores de erionita antes descritos en trabajo de lecho fijo, de lecho móvil o de sólidos fluidificados, ya sea en flujo ascendente o flujo descendente (en reactores de lecho), bajo las siguientes condiciones de trabajo:

	<u>Preferidos generalmente</u>	<u>Preferidos particularmente</u>
Temperatura, °C	343-538	371-454
Presión, kg/cm ² manométricos	7-140	14-70
Velocidad espacial, V/V/hora	0,25-5*	0,5-2*
Caudal de hidrógeno, m ³ en condiciones normales/litro de alimentación.	0,089-1,78**	0,178-0,712**



(*) Naftas de margen de ebullición de 10 a 93°C.

(**) Naftas de margen de ebullición de 82 a 221°C utilizables en operaciones de reforma hidrogenante.

5 La esencia del presente invento, a saber la utilización de los catalizadores antes descritos para la eliminación selectiva de hidrocarburos de cadena recta, puede ser utilizada en diversos esquemas de tratamiento dependiendo de los resultados deseados. Estos diferentes esquemas de tratamiento serán descritos ahora con algún detalle, ya que representan realizaciones específicas del presente invento.

10 Los catalizadores del invento pueden ser utilizadas convenientemente para revalorizar fracciones de nafta para incluirlas en las reservas de gasolina de alta calidad para motores. Esto puede implicar un trabajo en una única etapa en que la alimentación de nafta es introducida en contacto con el catalizador de erionita bajo las condiciones antes descritas y el producto resultante tiene un índice de octano muy aumentado.

20 El catalizador de erionita del invento puede ser utilizado para revalorizar materias primas de alimentación previamente hidrocraqueadas, por ejemplo una etapa de hidrocraqueo adicional que contiene el catalizador de erionita puede ser utilizada en unión con una operación de hidrocraqueo convencional con el fin de producir un producto de mayor índice de octano. Las etapas de hidrocraqueo convencionales se conducen con cualquiera de los diversos catalizadores de hidrocraqueo disponibles, y de la manera más preferida con los catalizadores de zeolita de aluminosilicato cristalino de poros relativamente grandes (por ejemplo

25

30

22 OCT.



de 6 a 15 unidades Angstrom) recientemente desarrollados, que contienen componentes de hidrogenación metálicos. Dichos catalizadores han sido descritos extensamente en la técnica anterior reciente, por ejemplo en la patente USA 2.971.904 y en la patente USA 3.287.252. En esta realización, el producto hidrocraqueado total de los catalizadores de zeolita de tamaños de poros relativamente grandes, o una porción seleccionada del mismo, puede ser puesto en contacto con el catalizador selectivo de erionita del invento. Se pueden utilizar el fraccionamiento y segregación intermedios de fracciones deseadas. Las condiciones típicas de hidrocraqueo con los catalizadores de zeolita de gran tamaño de poros incluirán temperaturas desde aproximadamente 204°C hasta 427°C, presiones desde aproximadamente 17,5 hasta 175 kg/cm² manométricos, velocidades espaciales horarias de líquido de aproximadamente 0,2 a 2 vol/vol/hora y caudales de hidrógeno de aproximadamente 0,178 a 3,56 m³ en condiciones normales por litro de carga.

Los catalizadores de erionita del invento pueden ser utilizados en unión con operaciones convencionales de reforma hidrogenante. En este caso, los catalizadores de erionita pueden ser utilizados en un reactor anterior para tratar previamente la alimentación que pasa a los reactores de reforma hidrogenante, o puede ser utilizado en un reactor posterior separado o en una porción inferior del último aparato de reforma hidrogenante de la batería, para convertir selectivamente los hidrocarburos de cadena recta remanentes con el fin de aumentar adicionalmente el índice de octano del producto reformado hidrogenantemente. El catalizador de erionita puede ser utilizado también en



mezcla con catalizadores convencionales de reforma hidrogenante en uno o más reactores convencionales de reforma hidrogenante.

5 Las operaciones de reforma hidrogenante son bien conocidas en el ramo e implican tratamiento de fracciones hidrocarbonadas que hierven dentro del margen de combustibles para motores o de naftas a temperaturas y presiones elevadas en la presencia de ciertos catalizadores sólidos e hidrógeno. La reforma hidrogenante consiste usualmente
10 en tratar vapores hidrocarbonados en la presencia de hidrógeno o de un gas rico en hidrógeno a temperaturas típicas desde 399 a 621°C y a presiones de 3,5 a 70 kg/cm² manométricos con catalizadores tales como los óxidos o sulfuros de metales de los grupos IV, V, VI, VII y VIII de la Tabla
15 Periódica, solos o soportados preferiblemente sobre una base apropiada de tamaño de poros relativamente grande tal como gel de alúmina, alúmina precipitada, alúmina y zinc, alúmina y sílice, etc. Los catalizadores de reforma hidrogenante típicos incluyen los óxidos de metales del grupo
20 VI tales como molibdeno, cromo, los metales de la serie del paladio tales como platino, paladio, etc., depositados sobre un soporte apropiado tal como sílice y alúmina, o sus componentes. Estos catalizadores pueden contener cantidades variables de halógenos de óxido de boro, o de otros com
25 ponentes proyectados para aumentar su actividad o selectividad. Un catalizador particularmente apropiado del ramo comprende platino (por ejemplo 0,02 a 2,0% en peso) sobre alúmina que contiene una pequeña cantidad (por ejemplo 0,1 a 0,5% en peso) de un cloruro o fluoruro.

30 La corriente de producto reformado hidrogenante-



22 OCT

mente (hidrorreformado) procedente de una operación típica de reforma hidrogenante contendrá usualmente una porción sustancial (por ejemplo 1 a 15% en peso) de hidrocarburos parafínicos normales, que tienen un índice de octano indeseablemente bajo. Tal como están, las corrientes hidrorreformadas representan excelentes productos candidatos para revalorización por medio del presente invento con el catalizador de erionita de bajo contenido de potasio. Esto se logra poniendo en contacto una corriente de nafta reformada en la presencia de hidrógeno gaseoso que puede ser añadido separadamente o, más preferiblemente, pueden estar incluido en el gas reformador con un catalizador del tipo antes descrito. El resultado de dicho tratamiento es el de convertir selectivamente los componentes parafínicos normales en productos saturados de menor punto de ebullición que pueden ser recuperados con facilidad, dejando de esta manera un producto de nafta de calidad grandemente mejorada. Se puede emplear un cierto número de etapas convencionales de reforma hidrogenante antes del tratamiento final con el catalizador del invento. Además, todo el producto hidrorreformado puede ser sometido al catalizador de erionita, o una porción seleccionada del mismo puede ser tratada de esta manera. Además, una fracción selectiva del producto hidrorreformado puede ser separada, por ejemplo, por fraccionamiento, conteniendo dicha fracción una alta proporción de los hidrocarburos de cadena recta indeseables, y esta fracción puede ser puesta en contacto separadamente con los catalizadores de erionita para revalorizarla, seguido por nueva mezcla con el resto del producto hidrorreformado para lograr un aumento global del índice de octano sin ne-

cesidad de someter a todo el producto hidrorreformado al catalizador de erionita.

5 Tal como se ha mencionado, se considera adicionalmente tratar previamente una materia prima de alimentación típica para aparato de reforma hidrogenante, tal como una nafta virgen, antes de su contacto con los catalizadores de reforma hidrogenante convencionales del ramo. La conversión selectiva del componente de cadena recta indeseable en la alimentación deja esencialmente invariables a las
 10 porciones nafténicas y aromáticas deseables. En las zonas de reforma hidrogenante propiamente dichas, se encontrará menos formación de carbono. Después de la etapa de tratamiento previo, se puede emplear cualquier número de etapas de reforma hidrogenante convencionales. El producto hidrorreformado producido puede ser mezclado con productos C₄ y C₅ de alto índice de octano procedentes de la zona de tratamiento previo, separados en una zona de fraccionamiento para obtener de esta manera un rendimiento máximo de productos de alto índice de octano. Además, el producto hidrorreformado propiamente dicho puede ser separado por fraccionamiento con recuperación y mezcla subsiguientes de las fracciones de mayor índice de octano para utilidades o finalidades particulares.

25 Tal como se ha mencionado, además del tratamiento posterior y del tratamiento previo de materias primas de alimentación y de productos de aparato de reforma hidrogenante tal como se acaban de describir, se considera además que el catalizador de erionita puede ser mezclado de manera uniforme con los catalizadores convencionales de reforma hidrogenante para lograr los resultados deseables aquí



descritos. Estos incluyen conversión de parafinas normales en hidrocarburos gaseosos simultáneamente con las reacciones de deshidrogenación para producir compuestos aromáticos. Los productos aromáticos así producidos son predominantemente benceno y tolueno a causa de las propiedades de desalcoholación de la erionita en los reactores de reforma. Así, mezclando el catalizador convencional de aparato de reforma hidrogenante y el catalizador de erionita resulta un producto compuesto predominantemente por compuestos aromáticos de punto de ebullición inferior y que está esencialmente libre de parafinas normales. Estas mejoras se reflejan en una nafta de mayor índice de octano. Los productos que hierven por debajo del margen deseado de nafta, por ejemplo los C_4 , son eliminados por destilación.

Finalmente, tal como se ha mencionado también, se considera además que el reactor posterior de una operación de reforma hidrogenante convencional contenga catalizador de erionita en el último incremento de espacio del reactor, a diferencia de un reactor completamente separado.

Ejemplo 1.-

Este ejemplo ilustra la preparación y utilización de los catalizadores del invento que comprenden zeolitas de aluminosilicato cristalino de la variedad de erionita, combinadas con componentes de hidrogenación metálicos. El catalizador de erionita utilizado en este ejemplo se preparó a partir de la erionita mineral natural y se utilizó para el hidrocrqueo selectivo de una fabricación de nafta C_5-C_6 precedente de un crudo de Arabia. La alimentación de nafta tenía una densidad de 85,4^o API y un margen de ebullición de aproximadamente 65 a 89^oC (destila el 98%).



5 Con el fin de demostrar el efecto de disminuir el contenido de potasio en el componente de erionita sobre la aptitud del catalizador para convertir hidrocarburos de cadena recta, se preparó una serie de 4 muestras, utilizando procedimientos de intercambio de iones a la temperatura ambiente .

10 El catalizador "A" fue preparado intercambiando una muestra de 500 g suspendida en 2000 g de agua con una solución de cloruro de zinc al 47,5% en peso, de manera que la composición dió como resultado una proporción de 6 g de solución de cloruro de zinc al 15,4% por gramo de erionita. Se realizó una serie de tres intercambios con filtración intermedia y lavado final con agua. Como resultado de estos intercambios, el contenido de potasio en la muestra de erionita fue reducido desde 6,5% en peso hasta 4,1% en peso por sustitución con catión zinc.

15 El catalizador "B" fue preparado a partir de una muestra de erionita pero fue intercambiado con cloruro de amonio en lugar de con cloruro de zinc utilizando una solución al 15,4% en peso de cloruro de amonio en una proporción de aproximadamente 6 g de solución por gramo de erionita. El procedimiento era similar al descrito anteriormente excepto que en este caso el número total de intercambios fue de 4, lo cual sirvió para reducir el contenido de potasio hasta 3,7% en peso.

25 El catalizador "C" fué preparado similarmente al catalizador "A" utilizando una muestra mineral diferente y el número total de intercambios fué de 3. Esto sirvió para reducir el contenido de potasio hasta una concentración de 3,2% en peso.



El catalizador "D" fué preparado siguiendo el procedimiento general antes descrito excepto que en este caso se realizó un doble intercambio de catión que implicó intercambiar en primer lugar la erionita con cloruro de amonio seguido por intercambio con zinc, en este caso, las proporciones y concentraciones de las soluciones fueron las mismas que se describen anteriormente y el número total de intercambios con cloruro de amonio fué de 3 y el número total de intercambios con cloruro de zinc fué también de 3, siendo el resultado neto que el contenido de potasio de la erionita fué reducido a 1,3% en peso. Por incorporación de paladio, la concentración de potasio fué reducida adicionalmente hasta 1,1%.

Los catalizadores "A", "B", "C", y "D" fueron tratados para incorporar paladio en el producto catalizador. Esto se logró suspendiendo el producto de torta húmeda de la carga original de 500 g de erionita en 1000 partes de agua, y añadiendo a esto con agitación, 68 cm³ de cloruro de amonio paladioso que contenía 37,5 mg de Pd/cm³. Se continuó la agitación durante una hora a la temperatura ambiente. Después de filtrar, lavar y secar, los diversos catalizadores contenían 0,5 a 0,6% en peso de paladio. A continuación los catalizadores fueron granulados para utilizarse en una instalación de ensayo de lecho mixto, de trabajo de circulación descendente, utilizando la anterior nafta C₅-C₆ de Arabia. Antes del contacto con la alimentación de nafta de nueva aportación, los catalizadores fueron activados con azufre por tratamiento previo inicial con la misma alimentación que contenía añadido 1% en peso de disulfuro de carbono, durante un periodo de aproximadamente 7



horas con una velocidad especial de aproximadamente 0,5 V/V/hora, el cual tratamiento previo fue suficiente para incorporar aproximadamente 2,5% en peso de azufre en el catalizador.

5 Los anteriores catalizadores de erionita que contenía paladio fueron utilizados en el hidrocraqueo selectivo de la alimentación de nafta a 35 kg/cm² manométricos, 0,5 V/V/hora y un caudal de hidrógeno en la salida de 0,356 m³/litro de alimentación. Los resultados de estos ensayos
10 están resumidos en la tabla siguiente, con los valores de temperatura indicados.

TABLA I

Hidrocraqueo selectivo de nafta C₅-C₆ de Arabia con erionita y paladio.
500 kg/cm² man; caudal de H₂ en la salida 0,356 m³/l; 0,5 V/V/hora.

Catalizador de erionita.	A		B		C		D		
Catión predominante	Zn		N		Zn		Zn		
Contenido de potasio	4,1		3,7		3,2		1,1		
<u>Temperatura °C</u>	454 399		399 371		454 399		454 399		
<u>Distribución de producto, % en peso de alimentación</u>	454 399		399 371		454 399		454 399		
C ₄ y más ligeros	0	41,8	20,9	41,5	36,4	62,3	49,2	67,7	59,2
n-C ₅	17,0	10,7	14,2	10,2	12,7	1,7	5,4	0,0	0,6
n-C ₆	35,1	5,3	14,1	2,6	4,4	0,7	2,5	0,0	0,0
Conversión de n-C ₅ , %	37	17	40	25	90	68	100	96	
Conversión de n-C ₆ , %	85	60	95	88	98	93	100	100	



Tal como se indica por los datos anteriores, los catalizadores de erionita de bajo contenido de potasio de este invento representan catalizadores sustancialmente mejorados para la conversión selectiva de parafinas normales.

5 Aunque los catalizadores "A" y "B" proceden de un material de erionita y los catalizadores "C" y "D" proceden de otro material, se observa con facilidad que una
10 disminución del contenido de potasio es directamente proporcional al aumento en el porcentaje en peso de componentes C_5 normales y C_6 normales eliminados por conversión selectiva. Así, por ejemplo, a una temperatura constante de $399^{\circ}C$, los catalizadores "A", "B", "C" y "D" convirtieron respectivamente 17%, 40%, 68% y 96% de los componentes C_5 normales. Se observan efectos similares con el valor de
15 temperatura de $454^{\circ}C$. Se puede obtener por lo tanto la conclusión de que la disminución del contenido de potasio de los catalizadores de erionita da como resultado una mejora drástica en el rendimiento catalítico en lo que se refiere a la conversión de los indeseables hidrocarburos de cadena
20 recta. La evaluación de los anteriores catalizadores se efectúa sobre la base del grado de conversión de los componentes $n-C_5$ y $n-C_6$. Directamente asociado con el rendimiento mejorado está el contenido de potasio inferior, es decir el catalizador "D" es el mejor catalizador y tiene
25 el más bajo contenido de potasio (1,1% en peso). En la anterior tabulación se reconoce que la erionita de los catalizadores "A" y "B" no es tan susceptible al intercambio de iones como los catalizadores "C" y "D". Esto es confirmado por comparación del rendimiento de los catalizadores
30 "A" y "C" que fueron preparados de manera similar.



Se observa además, por ejemplo a partir de la experiencia con el catalizador "B", que los procedimientos convencionales de intercambio con ión metálico a temperatura relativamente baja no son adecuados para reducir las concentraciones de potasio a los valores deseados. Así, los catalizadores del invento pueden estar caracterizados además por contener una erionita que tiene un contenido de potasio menor que el obtenido por procedimientos convencionales de intercambio con catión metálico (por ejemplo intercambio con catión zinc) a temperaturas relativamente bajas. Por "temperaturas relativamente bajas" se entienden temperaturas por debajo de 66°C, a las cuales la cristalinidad de la erionita no es afectada desfavorablemente.

Ejemplo 2.- Este ejemplo demuestra la preparación y utilización de catalizadores del invento basados en la variedad sintética de erionita. Este material fue preparado combinando hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, trihidrato de alúmina y agua, y un sol de sílice coloidal acuoso, estando determinadas las proporciones de cada ingrediente por las siguientes proporciones molares:
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - 20$; $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 - 0,36$; $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - 0,25$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 - 12$.

Una mezcla de los últimos ingredientes fue calentada a una temperatura de aproximadamente 100 a 101°C y fue mantenida a dicha temperatura durante un periodo de aproximadamente 29 días, en cuyo momento se terminó la reacción de cristalización enfriando rápidamente con agua fría, y el producto fue separado por filtración, fue lavado con agua, y finalmente fue secado. El producto tenía la siguiente fórmula molar aproximada:



1,0 ± 0.1 [(0,27)Na₂O:(0,73)K₂O] : Al₂O₃:6,97 ± 1,0 SiO₂
 y el siguiente espectro de difracción de rayos X típico
 después de intercambio de iones (utilizando radiación de
 doblete K[∞] de cobre).

5

<u>Intercambio con ión amonio</u>			<u>Intercambio con ión zinc.</u>		
<u>20</u>	<u>a</u>	<u>Intensidad relativa</u>	<u>20</u>	<u>a</u>	<u>Intensidad relativa</u>
7,75	11,48	Muy intensa	7,75	11,43	Muy intensa
13,42	6,60	Intensa	13,41	6,60	Moderadamen- te intensa.
20,5	4,34	Moderadamente intensa	20,5	4,34	Intensa
23,75	3,75	Intensa	23,75	3,75	Moderadamen- te intensa

10

15

El anterior producto de erionita sintética fué transformado en los catalizadores "E" y "F". El catalizador "E" fué preparado intercambiando la erionita sintética con solución de cloruro de zinc de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

20

El catalizador "F" fué intercambiado con solución de cloruro de amonio y subsiguientemente con solución de cloruro de zinc de acuerdo con el procedimiento utilizado para el catalizador "D", excepto que se emplearon cuatro intercambios con cloruro de amonio en lugar de tres. Los catalizadores finales "E" y "F" fueron preparados por incorporación del componente de hidrogenación paladio siguiendo los procedimientos descritos en el Ejemplo 1, para incorporar aproximadamente 0,5 a 0,6% en peso. El catalizador "E" tenía un contenido reducido de potasio de 5,9% en peso comparado con el 9,3% en peso original en la erionita sintética antes del intercambio de iones, mientras que el

25

30



catalizador "F" que implicaba el procedimiento de doble intercambio de iones tenía un contenido de potasio de 2,5% en peso.

Los catalizadores "E" y "F" fueron utilizados para la conversión selectiva de la nafta C_5-C_6 de Arabia del Ejemplo 1 bajo las mismas condiciones de trabajo y a una temperatura de 399°C. Los resultados están mostrados en la siguiente tabla.

TABLA II

Hydrocraqueo selectivo de nafta C_5-C_6 de Arabia con erionita y paladio.

35 kg/cm²; caudal de H₂ en la salida 0,356 m³/l; 0,5 V/V/hora

Catalizador de erionita

	<u>E</u>	<u>F</u>
Catión predominante	Zn	Zn
Contenido de potasio	5,9	2,5

Temperatura, °C Distribución de producto, % en peso de alimentación

		399	399
C_4 y más ligero	0	38,2	61,0
n- C_5	17,0	11,0	1,2
n- C_6	35,1	7,6	0,1
Conversión de n- C_5 , %		35	93
Conversión de n- C_6 , %		78	100

Los resultados anteriores demuestran claramente que la reducción del contenido de potasio de los catalizadores de erionita sintética da como resultado una aptitud de conversión selectiva sustancialmente mejorada. Así, la conversión de componentes C_5 normales aumentó desde 35% a 93%, y la conversión de componentes C_6 normales aumentó desde 78 a 100%, mediante el recurso de eliminar el potasio adicional.



Ejemplo 3.- Los datos precedentes han demostrado la característica de actividad de la erionita doblemente intercambiada, de bajo contenido de potasio. Los resultados discutidos en el presente ejemplo ilustran una característica de selectividad superior de la erionita que contiene zinc con bajo contenido de potasio, comparada con la forma de hidrógeno, la cual cuando fué preparada a partir del material sintético tenía buena actividad con un contenido de potasio relativamente alto. Para este trabajo se preparó el catalizador "G" a partir del mismo producto de erionita sintética que se utilizó en los catalizadores "F" y "F". Se siguieron los mismos procedimientos de preparación que en el catalizador "B" que implicaba un triple intercambio con cloruro de amonio y adición de paladio después de lavar con agua. Excepto el triple intercambio con ión amonio en lugar de cuatro intercambios, el catalizador "G" se corresponde con el catalizador "F" sin el componente de zinc. El catalizador, después de activación con azufre, fué ensayado con la nafta C₅-C₆ de Arabia. La comparación de los catalizadores "F" (bajo contenido de potasio, y que contienen ión metálico), y "G" (bajo contenido de potasio, que contiene ión hidrógeno) está dada en la Tabla III.

220



TABLA III

Hidrocraqueo selectivo de nafta C₅-C₆ de Arabia con erionita y paladio

35 kg/cm² man.; caudal de H₂ en la salida 0,356 m³/l; 0,5 V/V/hora.

5

Catalizador de erionita	F	G
Cación predominante	Zn	H
Contenido de potasio, % en peso	2,5	3,7
Temperatura, °C	399	399

10

Distribución de producto,
% en peso de alimentación

C ₄ y más ligeros	0	61,0	72,9
n-C ₅	17,0	1,2	0,9
n-C ₆	35,1	0,1	0,2

15

Selectividad (*), % 83,5 70,0

(* Selectividad = 100 x (n-C₅+n-C₆ convertido)/C₄ producido.

Así, bajo las mismas condiciones de temperatura y de trabajo y esencialmente con conversión completa de parafinas normales, el catalizador "F" de erionita que contiene ión metálico es considerablemente más selectivo, dando como resultado menos pérdidas de parafinas ramificadas, naftenos, etc., a la forma de gas C₄. El resultado neto es mayor rendimiento del producto no normal deseado.

20

25

Ejemplo 4.- Este ejemplo demuestra la aptitud del catalizador del invento para revalorizar un producto que procede de operaciones convencionales de reforma hidrogenante. El catalizador de erionita utilizado fué el catalizador "F" del ejemplo 2. Este catalizador fué utilizado con una alimentación que era el producto procedente de un reactor convencional de reforma hidrogenante que tenía los

30

E. L. OG.



datos de inspección mostrados en la tabla siguiente. Este producto hidrorreformados se obtuvo sometiendo a una nafta que hervía dentro del margen de 82 a 191°C con un catalizador de reforma de platino y alúmina comercialmente disponible, que contenía 0,5% en peso de platino bajo condiciones de reforma que incluían una temperatura de 493 a 510°C, una presión de 19,25 kg/cm² manométricos, una velocidad espacial de 2 V/V/hora y un caudal de gas de recirculación de 1,068 m³ en condiciones normales/litro de alimentación; siendo el contenido de hidrógeno del gas de recirculación de 75%. Todo el producto líquido fué puesto en contacto a continuación con el catalizador de erionita.

La revalorización selectiva del producto hidrorreformado de acuerdo con esta realización del invento está mostrada en la siguiente tabla.

TABLA IV

Hidrocraqueo selectivo de producto hidrorreformado con catalizadores de erionita y paladio (0,5% de Pd).

35 kg/cm² man.; 8 V/V/hora; caudal de hidrógeno en la salida 0,356 m²/l.

20	Catalizador de erionita	"F"	
	Catión predominante	Zn (después de intercambio con ión NH ₄ ⁺)	
	Contenido de potasio,		
	% en peso	2,5	
	Temperatura, °C	<u>385</u>	<u>413</u>
25	Datos de inspección de la nafta:		
		<u>Alimentación</u>	
	Rendimiento % en volumen	94	94,9
	Densidad, ° API	39,8	38,9
	IOI (Indice de octano de investigación) de combustible puro	99,5	102
30	IOI + 3 cm ³ de tetraetil plomo	102,8	104,2
	IOM (Indice de octano de motor) de combustible puro	88	91
			90,8



Los ejemplos anteriores ilustran ciertas realizaciones preferidas del invento. Sin embargo, no se pretende limitar al alcance del invento anterior a las realizaciones específicas antes bosquejadas, dado que otras diversas modificaciones y realizaciones se les ocurrirán con facilidad a los técnicos en la materia.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 14 de Septiembre de 1.967, bajo el número 667.660, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1.- Un procedimiento para eliminar selectivamente hidrocarburos de cadena recta desde una alimentación hidrocarbonada, caracterizado por hidrocraquear selectivamente dicha alimentación por contacto, a temperatura y presión elevadas y en la presencia de hidrógeno, con un catalizador que comprende una zeolita de aluminosilicato cristalino de la variedad de erionita combinado con un componente de hidrogenación metálico, teniendo dicha zeolita un contenido de potasio menor de aproximadamente 4% en peso.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado además porque dicho metal en dicho componente



de hidrogenación metálico comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en metales de los grupos V-B, VI-B, VII-B y VIII de la Tabla Periódica.

5 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, o de la reivindicación 2, caracterizado además porque dicho componente de hidrogenación comprende un metal del grupo del platino.

10 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque el contenido de potasio de dicha zeolita es menor de aproximadamente 1,5% en peso.

15 5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado además porque dicha zeolita ha sido intercambiada de base con cationes que contienen hidrógeno.

 6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque dicha zeolita ha sido intercambiada de catión con cationes metálicos del grupo II-B.

20 7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque dicha zeolita ha sido intercambiada de catión a la vez con cationes que contienen hidrógeno y con cationes metálicos.

25 8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado además porque dicha zeolita ha sido intercambiada de catión a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 66 a 149°C.

30 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 caracterizado además porque dicha alimentación hidrocarbonada es una que contiene predominantemente

22 OCT



temente nafta.

10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado además porque dicha alimentación comprende una corriente de producto de nafta reformada hidrogenadamente.

11.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado además porque dicha alimentación es una corriente previamente hidrocraqueada.

12.- Un procedimiento para eliminar selectivamente hidrocarburos de cadena recta de una alimentación hidrocarbonada.

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

La presente Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

22 OCT 1968

P. A.
Alfonso de Elizaburu
Por Fidei.

15.10.68

A.A.B.