

359879

P.- 39.712

F -7021

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de MOBIL OIL CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 150 East 42nd Street, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DE
HIDROGENACION Y DESHIDROGENACION" (Clase Internacional
C10g B01j)

=====

26.11.68.



Este invento se refiere a la preparación de un nuevo catalizador que contiene un constituyente de hidrogenación y deshidrogenación en que la actividad del catalizador como un conjunto, con baja concentración de este constituyente, es buena, especialmente para craqueo hidrogenante. El invento comprende un catalizador de aluminosilicato cristalino que tiene impregnado sobre él, por un nuevo medio, un constituyente de hidrogenación y deshidrogenación, siendo proporcionada mejor actividad de craqueo hidrogenante por el catalizador con valores inferiores de concentración del constituyente, que lo que se podía lograr hasta ahora.

Los catalizadores de óxidos inorgánicos, especialmente los catalizadores de aluminosilicato cristalinos, son bien conocidos para muchos procedimientos de conversión de hidrocarburos. Para los procedimientos en los que se realiza una función de hidrogenación o de deshidrogenación, los catalizadores han tenido impregnado sobre ellos o dispersado en ellos un constituyente de hidrogenación y deshidrogenación, por ejemplo una pequeña cantidad de un metal noble tal como platino o paladio. Generalmente, se ha preferido en el caso de estos metales intercambiarlos dentro de una estructura catalítica por intercambio de cationes, empleando una solución acuosa de un compuesto metálico apropiado en que el metal está en el estado catiónico. Dicho procedimiento está descrito por J. A. Rabo y otros en la patente USA 3.237.761 del 22 de febrero de 1966, titulada "Procedimiento y catalizador de conversión de hidrocarburos". De acuerdo con Rabo y otros, el intercambio de cationes del metal dentro de la zeolita es

30
26.11.68.



ción y deshidrogenación durante un máximo de 30 minutos.

3.- Inmediatamente después de esto, secar el material de manera que el constituyente impregnado tiende a concentrarse sobre la superficie del material de óxido inorgánico;

4.- Calcinar el material de óxido inorgánico impregnado en una atmósfera oxidante, y

5.- Reducir al menos una porción del constituyente de hidrogenación y deshidrogenación.

Preferiblemente, el constituyente de hidrogenación y deshidrogenación es un metal de transición, particularmente los del grupo VIB o VIII de la Tabla Periódica, por ejemplo platino, paladio, níquel, cobalto, wolframio, molibdeno y similares.

Una amplia variedad de materiales de zeolita, tanto naturales como sintéticos, pueden ser impregnados con un metal de transición de acuerdo con este invento. Estas zeolitas incluyen gmelinita, chabazita, dachiardita, clinoptilolita, faujasita, heulandita, analcita, levinita, erionita, sodalita, cancrinita, nefelina, lazurita, scolecita, natrolita, ofretita, mesolita, mordenita, brewsterita, ferrierita, y similares. Zeolitas sintéticas apropiadas que pueden ser tratadas de acuerdo con este invento incluyen las zeolitas X, Y, A, L, ZK-4, B, E, F, H, J, M, Q, T, W y Z.

Adicionalmente, otros soportes de óxidos inorgánicos pueden ser impregnados también de acuerdo con este invento. Ilustrativos de estos son sílice-alúmina porosa, sílice-óxido de zirconio poroso, sílice-óxido de titanio poroso, y similares. Preferiblemente, sin embargo, un

30
26.11.68.



aluminosilicato cristalino es impregnado de acuerdo con el procedimiento de este invento.

Las anteriores zeolitas están normalmente en formas metálicas con bajo contenido de álcalis. Para preparar formas metálicas de bajo contenido de álcalis del catalizador, el aluminosilicato puede ser puesto en contacto con una solución, tal como una solución acuosa, de una sal de catión intercambiable para intercambiar catiónicamente el catión sodio u otro catión de metal alcalino en la zeolita con el catión en solución. Hablando de manera general, el catión sodio puede ser reemplazado por un ión seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, alcoholamónio, arilamónio, y metales de los grupos IB a VIII de la Tabla Periódica, especialmente metales de tierras raras.

Una forma de amonio de un aluminosilicato puede ser transformada en la forma de hidrógeno del aluminosilicato calcinándola a una temperatura, por ejemplo de aproximadamente 400°C. Otros métodos para preparar la forma de hidrógeno incluyen tratamiento con una variedad de ácidos conocidos, tales como ácido clorhídrico, ácido hipocloroso, ácido cloroplatínico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido sulfhídrico, ácido peroxidisulfónico ($H_2S_2O_8$), ácido peroximonosulfúrico (H_2SO_5), ácido ditiónico ($H_2S_2O_6$), ácido sulfámico (H_2NHS_3H), ácido amidodisulfónico ($NH(SO_3H)_2$), ácido clorosulfúrico, ácido tiociánico, ácido hiposulfuroso ($H_2S_2O_4$), ácido piro-sulfúrico ($H_2S_2O_7$), ácido tiosulfúrico ($H_2S_2O_3$), ácido nitrosulfónico ($HSO_3.NO$), ácido hidroxilamino disulfónico ($HSO_3)_2NOH$, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido hiponitroso, ácido carbóni-

30
26.11.68.



co y similares.

El intercambio de iones de las zeolitas puede realizarse cargando las zeolitas en la forma de lechos en una serie de columnas verticales y haciendo pasar sucesivamente a través de los lechos una solución acuosa de una sal soluble del catión que ha de ser introducido en las zeolitas; y acto seguido cambiar el flujo desde el primer lecho hasta uno siguiente cuando las zeolitas del primer lecho han quedado intercambiadas de iones hasta el grado deseado. Se pueden emplear soluciones acuosas de mezclas de materiales para reemplazar el sodio y el intercambio puede realizarse en un depósito. Por ejemplo, si se desea, se puede intercambiar el sodio con una solución que contiene un cierto número de metales de tierras raras apropiadamente en la forma de cloruros. Así, una solución de cloruros de tierras raras comercialmente disponible puede utilizarse para reemplazar sustancialmente todo el sodio en una forma acabada de sintetizar. Esta solución comercialmente disponible de cloruros de tierras raras contiene cloruros de mezclas de tierras raras que tienen la composición relativa: cerio (en forma de CeO_2), 48% en peso, lantano (en forma de La_2O_3), 24% en peso, praseodimio (en forma de Pr_6O_{11}), 5% en peso, neodimio (en forma de Nd_2O_3), 17% en peso, samario (en forma de Sm_2O_3), 3% en peso, gadolinio (en forma de Gd_2O_3) 2% en peso, y otros óxidos de tierras raras, 0,8% en peso. El cloruro de didimio es también una mezcla de cloruros de tierras raras, pero que tiene un menor contenido de cerio. Consiste en las siguientes tierras raras determinadas como óxidos: lantano 45 a 65% en peso, cerio 1 a 2% en peso, praseodimio 9 a 10% en

30
26.11.68.



5 peso, neodimio 32 a 33% en peso, samario 5 a 7% en peso, gadolinio 3 a 4% en peso, ytrio 0,4% en peso, y otros metales de tierras raras 1 a 2% en peso. Se ha de sobreentender que son también aplicables otras mezclas de tierras raras para la preparación de las nuevas composiciones de este invento, aunque el lantano, neodimio, praseodimio, samario y gadolinio, así como mezclas de cationes de tierras raras que contienen una cantidad predominante de uno o más de los anteriores cationes, se prefieren en algunos procedimientos que implican el craqueo ya que estos metales proporcionan actividad óptima para conversión de hidrocarburos, incluyendo el craqueo catalítico.

10 La forma preferida del tratamiento con zeolita de acuerdo con este invento es la forma intercambiada con tierras raras, tal como una zeolita intercambiada con una de las antedichas mezclas de compuestos de tierras raras. Estas formas tienen generalmente la cantidad deseada de actividad catalítica cuando son impregnadas con un constituyente de hidrogenación y deshidrogenación, por ejemplo un metal de transición de acuerdo con el procedimiento.

15 Realizando la impregnación de acuerdo con las etapas antes bosquejadas, el metal tiende a quedar concentrado sobre la superficie exterior del material zeolítico. La presencia de una pequeña cantidad de oxígeno o de otro gas oxidante en el sistema de reacción, antes de la impregnación propiamente dicha, tiende a impedir al metal de penetrar en los super-retículos del material de aluminosilicato cristalino. Estos gases pueden ser gases que queden de la previa etapa de calcinación. Sin embargo, se deberá

30
26.11.68.



sobreentender que la calcinación puede realizarse en un vacío, o en la presencia de un gas tal como vapor de agua, oxígeno, gas de combustión, nitrógeno o similares. Especialmente cuando estos gases están presentes en los poros del material que está siendo impregnado, el metal tiende a concentrarse sobre la superficie del óxido inorgánico. Esto ocurre cuando la impregnación se realiza sin ninguna previa puesta bajo vacío sustancial.

El porcentaje eficaz o activo de metal de transición basado en el peso total de dicho metal es aumentado significativamente por el método de este invento. Para proporcionar este alto peso eficaz de metal de transición con relación al peso total, es necesario seguir el procedimiento de manipulación específico de este invento. Si el sistema es puesto bajo vacío antes de la impregnación, pero después de la calcinación, el porcentaje de metal eficaz basado en el metal total depositado sobre él, es generalmente menor que el proporcionado por el presente invento. Por lo tanto, es deseable dejar permanecer en el sistema de preparación de catalizador la cantidad de oxígeno o de otro gas que bloquee o rellene al menos parcialmente los poros que puedan haber quedado durante la calcinación previa. No se requiere adición de un material gaseoso para obtener un catalizador cuyo metal esté concentrado sobre la superficie.

Para llevar a cabo este invento es muy importante que la impregnación del material poroso se realice durante un tiempo no más largo de 30 minutos y preferiblemente no más largo de 5 minutos. Si el óxido inorgánico poroso es sometido a impregnación durante un período de tiempo

30
26.11.68.



po más largo de 30 minutos, el metal no se concentra sobre la superficie del catalizador sino que se deposita más profundamente dentro de las partículas del catalizador.

5 Similarmente, la capa de secado deberá tener lugar inmediatamente después de la impregnación, es decir de tal manera que el tiempo total entre el comienzo de la impregnación y el secado no pase de aproximadamente 30 minutos y preferiblemente no sea superior a aproximadamente
10 5 minutos. El secado inmediato fija la posición del metal sobre la superficie e impide que la solución se equilibre dentro de los poros del óxido inorgánico poroso, excluyendo de esta manera la penetración del metal dentro de las porciones interiores de los poros.

15 También es importante tratar térmicamente en una atmósfera oxidante, a saber para efectuar la oxidación del catalizador impregnado antes de la reducción. Esto elimina cualquier cantidad de agua que pueda haber penetrado en la composición de catalizador durante la impregnación
20 con la solución acuosa. Si el catalizador no es calcinado antes de la reducción, no será suficientemente receptivo o susceptible para el tratamiento con hidrógeno y, por lo tanto, el catalizador no tendrá suficiente actividad para utilizarse a una escala comercial.

25 Hablando de manera general, se prepara un catalizador extruyendo una zeolita de aluminosilicato cristalino intercambiada con tierras raras y calentando en aire, por ejemplo a 538°C, durante tiempo suficiente para eliminar el agua empleada en la operación de extrusión: Después de esto, el producto extruido de zeolita intercambia-

30
26.11.68.



da con tierras raras, así calcinado, es impregnado con una solución de un compuesto de metal de transición. No es necesario que la composición esté en la forma de un producto extruído, ya que pueden ser tratadas similarmente con éxito otras formas, tales como nódulos, gránulos, y similares.

Se prefiere que la base de catalizador esté esencialmente libre de fisuras para hacer mínima la velocidad con que la solución de impregnación puede fluir hacia el centro de la partícula, disminuyendo de esta manera la concentración de metal sobre la superficie de la partícula. Se pueden emplear satisfactoriamente pequeñas partículas, aunque se desean partículas de gran tamaño. Preferiblemente, la partícula tiene un diámetro de al menos aproximadamente 0,8 mm y generalmente hasta de 5 mm. Los productos extruídos pueden tener una longitud entre 1 y 3 veces el diámetro.

La solución específica empleada para la impregnación depende de la forma del catalizador de zeolita que está siendo tratado. Si la forma del catalizador que está siendo tratado no acepta con facilidad un constituyente de hidrogenación y deshidrogenación, por ejemplo un metal de transición en la forma catiónica, se emplea una solución del metal en la forma aniónica. Por otra parte, si la forma de la zeolita no es receptiva o susceptible con relación a la forma aniónica del metal de transición que ha de ser impregnado, se emplea generalmente una solución acuosa del metal de transición en una forma catiónica. Hablando de manera general, compuestos de platino apropiados incluyen ácido cloroplatínico, cloruro platinoso, y diversos

30
26.11.68.



que contienen el complejo de amina y platino. Los compuestos del platino u otros metales útiles pueden ser divididos, tal como se ha indicado anteriormente, en compuestos en los que el metal está presente en la forma catiónica del compuesto, y en compuestos en los que éste está presente en la forma aniónica del compuesto. Preferiblemente, el metal es añadido en el estado aniónico. Compuestos similares para otros metales de transición u otros metales que comunican propiedades de hidrogenación y deshidrogenación pueden emplearse. Además de platino y de paladio, se deberá mencionar que se pueden emplear otros metales de transición, especialmente osmio, rodio e iridio, u otros metales de los grupos VIB y VIII de la Tabla Periódica. El catalizador preparado por el procedimiento de este invento mejora marcadamente el rendimiento de los catalizadores de zeolita X de Linde intercambiada con tierras raras - platino, y de los catalizadores de zeolita X de Linde intercambiada con tierras raras - paladio para craquear hidrogenadamente una mezcla de refinería hasta la extinción. Los catalizadores con 0,25% en peso de platino o 0,25% en peso de paladio sobre zeolita X intercambiada con tierras raras-(REX), preparados por el método de este invento, son al menos tan activos para craquear hidrogenadamente estas mezclas de refinería que un catalizador de platino al 1 y 2,5% en peso producido por otras técnicas.

Aunque no se desea quedar ligado a ninguna teoría, se cree que esta mejora muy sustancial puede ser atribuida al procedimiento específico de impregnación, oxidación y reducción de este invento, que se cree que concentra el metal activo cerca de la porción exterior de

30
26.11.68.



los gránulos y partículas de catalizador y sobre la parte exterior de las mismas partículas con que el aceite entra primeramente en contacto. La técnica de este invento produce una dispersión desusadamente eficaz del metal en las áreas necesarias. Se considera particularmente sorprendente que este catalizador trabaje tan bien, ya que los investigadores de la técnica anterior han abogado por incorporar los metales dentro de los poros de los materiales de tamiz molecular cristalino utilizando técnicas de intercambio de iones.

El presente invento implica preferiblemente, tal como se ha indicado anteriormente, la preparación de un catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino, sustancialmente libre de metales alcalinos combinado íntimamente con un componente de hidrogenación. En una realización preferida, el aluminosilicato cristalino, sustancialmente libre de metal alcalino, es sometido, en la forma de partículas que tienen un diámetro mayor de 0,8 mm, a tratamiento térmico en una atmósfera de oxígeno a una temperatura de al menos 316°C durante un período de tiempo suficiente para eliminar al menos 80% del agua. El producto tratado térmicamente es tratado después de esto con una solución que contiene un compuesto del componente de hidrogenación que ha de ser combinado íntimamente con la solución y eliminado de ella, en el espacio de 30 minutos, preferiblemente en el espacio de 5 minutos, y antes de que la solución penetre completamente en los poros del aluminosilicato. El aluminosilicato impregnado de esta manera es secado inmediatamente después de esto a una temperatura superior a 100°C y el producto secado es calcinado en una at-

30
26.11.68.



5 mósfera oxidante a una temperatura dentro del margen de 316°C a 815°C. El producto así oxidado es expuesto después de esto a una atmósfera reductora bajo condiciones que efectúan una reducción al menos parcial del componente de hidrogenación a la forma elemental.

10 Los catalizadores impregnados preparados por este invento pueden utilizarse en una amplia variedad de procedimientos en los que se realiza una función de hidrogenación o de deshidrogenación. Empleando catalizadores preparados por este invento, materias primas residuales de petróleo pesadas, materias primas de ciclo, etc., pueden ser craqueadas hidrogenantemente a temperaturas entre 204°C y 440°C utilizando proporciones molares de hidrógeno a carga hidrocarbonada dentro del margen entre 2 y 80. La presión empleada variará entre 0,7 y 140 kg/cm² manométricos y la velocidad espacial horaria de líquido entre 0,1 y 10.

15 Los catalizadores preparados por el presente procedimiento pueden ser utilizados en calidad de catalizadores de reforma. La reforma de una materia prima para reforma puede realizarse entre 371 y 538°C y a una presión entre 7 y 70 kg/cm² manométricos, preferiblemente entre 14 y 49 kg/cm² manométricos. La velocidad espacial horaria de líquido está generalmente entre 0,1 y 10, preferiblemente entre 0,5 y 4, y la proporción molar de hidrógeno a hidrocarburo está generalmente entre 1 y 20, preferiblemente entre 4 y 12.

25 Con el fin de ilustrar más completamente el método del invento y la manera de practicarlo, se presentan los siguientes ejemplos. Estos ejemplos incluyen el mejor

30
26.11.68.



modo considerado para llevar a cabo el invento; y en todos los ejemplos del invento la etapa de reducir al menos una porción del constituyente de hidrogenación y deshidrogenación tiene lugar "in situ", después de exponer al catalizador a las condiciones de su utilización.

Ejemplo 1

Una zeolita X intercambiada con tierras raras que tenía 1,6% en peso de sodio fue calcinada en un calcinador rotatorio a 760°C. 1000 gramos fueron mezclados con 1490 gramos de solución al 10% de NH_4Cl a la temperatura ambiente. La mezcla fue filtrada y lavada con agua hasta que el filtrado estuvo libre de iones cloruro. Fue secada en horno con circulación de aire a 121°C. y fue configurada en una prensa a la forma de una tableta con 13 mm de diámetro por 3 mm de espesor. Fue desmenuzada o desintegrada a la forma de gránulos de un tamaño de mallas 12 a 24 (Tyler) y fue calcinada en una corriente de aire durante 3 horas a 538°C. El contenido de sodio, por análisis, era de 0,27% en peso.

Se impregnó en vacío con una solución de NaOH y H_2PtCl_6 (100 g de REX/2,5 g de Pt/0,64 g de NaOH/65 cm^3 de solución). Acto seguido se transfirió a un recipiente semicerrado y se mantuvo durante 16 horas a 121°C y se secó. Después de esto se calentó en nitrógeno circulante hasta 232°C después de lo cual se cambió la circulación de gas por circulación de hidrógeno durante 2 horas a 232°C. Después de esto se calentó hasta 510°C en hidrógeno y se mantuvo en circulación de hidrógeno durante 2 horas. Se enfrió en nitrógeno. La velocidad de caldeo fue de 2,2 a 2,8°C por minuto. El catalizador contenía 2,5% en peso de

30
26.11.68.



platino.

Ejemplo 2

17,6 g de hidróxido de sodio fueron disueltos en 50 cm³ de H₂O y la solución resultante fue añadida a 50 g de solución de H₂PtCl₆ con 8% en peso de platino. La mezcla resultante fue diluída hasta 120 cm³. Fue mezclada con 400 g (sobre base en seco) de polvo de zeolita X intercambiada con tierras raras que contenía 0,6% en peso de Na y que había sido calcinada a 704°C, después del intercambio que introduce las tierras raras. La mezcla fue secada inmediatamente a 250°C. A la mezcla secada se añadieron 200 cm³ de agua y 13 g de lubricante de almidón para preparar una masa para extrusión. La masa fue extruída a la forma de gránulos de 2,5 mm de diámetro que fueron calentados hasta 121°C con el fin de secarlos. Acto seguido se calentó en nitrógeno circulante hasta 232°C, después de lo cual la circulación de gas fue cambiada por circulación de hidrógeno durante 2 horas a 232°C. Después de esto se calentó a 510°C en circulación de hidrógeno y se mantuvo en circulación de hidrógeno durante 2 horas. Después de esto se enfrió en nitrógeno. La velocidad de caldeo fue de 2,2 a 2,8°C por minuto. El catalizador contenía 1% en peso de platino.

Ejemplo 3

30 gramos de lubricante de almidón fueron añadidos a 1000 gramos del polvo de zeolita X intercambiada con tierras raras descrito en el Ejemplo 2. 675 cm³ de H₂O fueron mezclados con la mezcla de almidón y REX para ajustar la mezcla a una apropiada consistencia para extrusión. Se extruyeron productos que tenían un diámetro de 2,5 mm.

26.11.68.



Estos fueron secados a 121°C y fueron calcinados con circulación de aire a través del lecho durante 3 horas a 538°C. El producto tenía una densidad de 0,70 g/cm³ y una capacidad interior para agua de 0,66 cm³/gramo. 0,89 gramos de hidróxido de sodio fueron disueltos en agua y la solución resultante fue añadida a 25 g de una solución acuosa de H₂PtCl₆ con 8% en peso de platino; la mezcla resultante fue diluida hasta 120 cm³. 200 g de los productos extruídos fueron puestos bajo vacío y se añadió a ellos la solución de NaOH y H₂PtCl₆. Inmediatamente después los productos extruídos fueron secados a 121°C y acto seguido fueron calcinados con circulación de aire a través del lecho durante 3 horas a 538°C. El catalizador contenía 1% de Pt.

15 Ejemplo 4.

Un catalizador de REX y platino al 1% fue preparado por el mismo procedimiento del Ejemplo 3 excepto que no se utilizó NaOH en la solución de impregnación.

Ejemplo 5

20 Un catalizador de REX y Pt al 0,5% en peso fue preparado por el mismo procedimiento del Ejemplo 4 con la excepción de que los productos extruídos no fueron puestos bajo vacío antes de la impregnación.

Ejemplo 6

25 Se preparó un catalizador de REX y Pt al 0,25% en peso por el mismo procedimiento del Ejemplo 5.

Ejemplo 7

30 Se preparó un catalizador de REX y Pd al 1% por el mismo procedimiento del Ejemplo 5 excepto que se empleó como solución impregnante PdCl₂ disuelto en HCl.

26.11.68.



Ejemplo 8

Se preparó, por el procedimiento del Ejemplo 7, un catalizador de REX y Pd al 0,25% en peso.

Los catalizadores de los ejemplos 1 a 8 fueron evaluados para el craqueo hidrogenante hasta extinción de una mezcla de refinería a una presión de 113,75 kg/cm², una velocidad espacial horaria de líquido de 0,55/0,91 V/V/hora FF/total y una circulación de hidrógeno de 990 litros en condiciones normales por litro de mezcla. Las composiciones de la mezcla de refinería están indicadas en la Tabla 1 siguiente. La materia prima previamente tratada fue empleada en la evaluación de craqueo hidrogenante.

TABLA 1

Propiedades de la alimentación para el aparato craqueador hidrogenante.

MEZCLA

Composición, % en peso

	Coquizador ligero	20,4
20	Coquizador pesado	12,4
	CCT ligero (α)	19,3
	CCT pesado (α) y extracto en furfural	47,9

MATERIA PRIMA

MATERIA CRUDA PREVIAMENTE TRATADA

	Densidad, °API	19,0	31,8
	Índice de anilina, °C	55,2	71,2
25	Azufre, ppm.	1100	43
	Nitrógeno, ppm	710	0,9
	Hidrógeno, % en peso	10,69	12,62
	Destilación (ensayo en vacío)		
	Punto de ebullición inicial	388	337
	10	528	471
	30	614	543
	50	688	607
	70	735	671
	90	802	761
30	Punto de ebullición final	832	801
	Recuperación, %	95,0	95,0

(α) Craqueo catalítico Thermofofor

26.11.68.

26.11.68.

Los resultados del craqueo hidrogenante están indicados en la Tabla 2 siguiente.

TABLA 2

Metal	Platino				Paladio			
	2-1/2	1	1	1/2	1/4	1	1/4	1/4
Contenido de metal, % en peso	0,52	0,23	0,70	0,41	-	-	-	-
Pt(Pd) eficaz, % en peso	21	23	70	82	-	-	-	-
Pt(Pd) eficaz, % del total de Pt(Pd)	304	355	316	304	304	282	299	299
Actividad de craqueo hidrogenante - temperatura, para conversión de 60% a productos de p. de eb. < 193°C	←---Na ₂ PtCl ₆ -----> ←---H ₂ PtCl ₆ -----> ←---H ₂ PdCl ₄ ----->							
Manantial de metal	Gránulos extruídos de 2,5 mm de diámetro----->							
Forma del REX en la impregnación	Si	No	Si	No	No	No	No	No
Gránulos puestos bajo vacío antes de la impregnación	No	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Secados inmediatamente después de la impregnación	No	No	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Tratados con aire antes de la reducción	1	2	3	4	5	6	7	8
Catalizador del ejemplo								

Todos los catalizadores fueron reducidos "in situ", es decir en el reactor de conversión de hidrocarburos justamente antes de la utilización.





El porcentaje de platino eficaz fue determinado empleando una técnica cromatográfica de gas circulante. Inicialmente, el catalizador fue calcinado a 427°C en aire durante 3 horas para quemar las impurezas y para limpiar el catalizador. Esto convirtió el platino en óxido de platino. Dos cm³ de catalizador fueron dosificados por peso dentro de un micro-reactor similar al utilizado para la determinación de unidades alfa por el método descrito por P. B. Weisz y J. N. Miale en Journal of Catalysis, volumen 4, número 4, agosto 1965, páginas 525 a 529. El óxido de platino fue reducido acto seguido con una gran cantidad de hidrógeno de manera que la cantidad máxima de platino fuese convertida en PtH. La circulación de gas fue cambiada por una de mezcla de oxígeno y de helio. La cantidad de oxígeno en la mezcla fue de 6,9%. Se utilizó helio como diluyente gaseoso. El catalizador fue mantenido a una temperatura de 260°C. Se hizo pasar un total de aproximadamente 15,0 cm³ de mezcla gaseosa a través del catalizador en el micro-reactor. Los gases salientes pasaron a través de una celda cromatográfica de gas y fueron analizados en cuanto a la cantidad de oxígeno perdido desde la mezcla debido a la oxidación del hidruro de platino. La cantidad eficaz de platino fue calculada a partir de esta medición suponiendo que el producto de esta oxidación era PtO. Así, cada átomo de platino que adsorbe un átomo de hidrógeno representa un átomo de platino "activo". Una descripción de un procedimiento similar al empleado se encuentra en un artículo titulado "Stoichiometry For Hydrogen Titration of Oxygen on Supported Platinum" de D.E. Hears y R. C. Hansford, Journal of Catalysis, volumen 9, páginas 125-134,

30
26.11.68.



1967.

A partir de los resultados mostrados, se observa que el catalizador más activo de la serie es el del Ejemplo 5, preparado por el método del presente invento.

5 Se deberá hacer observar que este catalizador fue impregnado en forma de gránulos de manera que los gránulos no fueron puestos bajo vacío antes de la impregnación, y que el material impregnado fue secado inmediatamente después de la impregnación. El aire encerrado que quedaba en el

10 material antes de la impregnación, se cree, impidió la penetración profunda de la solución que contenía el platino y concentró la impregnación sobre la superficie del aluminosilicato. El secado inmediatamente después de la impregnación favoreció el depósito del platino cerca de la su-

15 perficie exterior de la zeolita. Así, todas las etapas apuntan hacia el depósito del metal cerca de la superficie con la máxima dispersión. Esta técnica se cree que es muy importante para la actividad máxima. Por ejemplo, el catalizador del Ejemplo 4 difiere del catalizador del Ejemplo 5

20 solo por haber sido puesto bajo vacío antes de la impregnación y además, a pesar de tener un contenido doble de metal, es menos activo para el craqueo hidrogenante y tiene menor cantidad de platino eficaz basado en el peso total de platino.

25 Adicionalmente, el catalizador del Ejemplo 4 difiere del catalizador del Ejemplo 1 por ser un producto extruído en lugar de gránulos y por haber sido secado inmediatamente después de la impregnación. Por lo demás, los catalizadores son casi igualmente activos no obstante que

30 el catalizador del Ejemplo 1 tiene una cantidad de platino

26.11.68.



2,5 veces mayor. Se deberá hacer observar también que el catalizador del Ejemplo 4 tiene un mayor peso eficaz de platino que el catalizador del Ejemplo 1, dando como resultado tres veces el peso eficaz de platino basado en el platino total con relación al catalizador del Ejemplo 1. Esto apoya la conclusión de que el secado inmediato del material es muy importante para obtener un catalizador cuyo contenido metálico parece concentrarse sobre la superficie del catalizador.

El catalizador menos activo es el catalizador del Ejemplo 2 en el cual la zeolita X intercambiada con tierras raras fue impregnada en forma de polvo. La ventaja de la impregnación "exterior" con relación a la impregnación de polvo está mostrada por la mejor actividad del catalizador del Ejemplo 1 que fue impregnado en forma de gránulos.

La necesidad del tratamiento con aire antes de la reducción está mostrada comparando el platino eficaz, en forma de porcentaje de platino total, de los catalizadores de los ejemplos 3, 4, 5 ó 6 con los de los catalizadores de los Ejemplos 1 y 2. Por ejemplo, el catalizador del Ejemplo 4, que fue tratado con aire, tenía aproximadamente tres veces más platino eficaz que el catalizador del ejemplo 2, "solo tratado con hidrógeno" a pesar de que el catalizador del Ejemplo 2 ha sido impregnado en la forma de pequeñas partículas, tal como se prefiere de acuerdo con las enseñanzas de Rabo y otros, en la patente USA 3.236.761. Se deberá hacer observar también que el catalizador del Ejemplo 5, preparado por el procedimiento de este invento, tiene una concentración de platino eficaz, en

30
26.11.68.



porcentaje en peso, mucho mayor que el catalizador del
Ejemplo 2, a pesar de tener solamente la mitad del conte-
nido de metal. Es también significativo que los cataliza-
dores que contienen paladio preparados por el método de
este invento son significativamente más activos que los
catalizadores que contienen platino preparados por los
procedimientos de la técnica anterior. Por lo tanto, el
catalizador de este invento y el método de prepararlo cons-
tituyen progresos significativos en el campo de los cata-
lizadores, especialmente para craqueo hidrogenante.

Ejemplo 9

Se preparó primeramente un catalizador de zeo-
lita X intercambiada con tierras raras impregnada con ní-
quel y wolframio. En primer lugar se preparó una solución
de wolframio añadiendo 63,8 g de polvo de ácido wolfrámico
(el polvo contiene 46,4 g de wolframio) a 241 g de solu-
ción de hidróxido de amonio (76 g de NH_4OH /165 g de H_2O)
y calentándola a 65°C hasta que se disolvió el polvo de
ácido wolfrámico. A continuación, 92,0 g de nitrato de ní-
quel hexahidratado fueron disueltos en 40 g de agua, y es-
ta solución fue mezclada con la solución de ácido wolfrá-
mico y NH_4OH .

La solución combinada fue mezclada a continua-
ción con 428 g del mismo polvo de zeolita X intercambiada
con tierras raras que se empleó en el Ejemplo 2. También se
mezclaron 12 g de almidón, y la mezcla fue extruída a con-
tinuación dos veces a través de orificios de 2,5 mm de
diámetro para formar productos extruídos que fueron seca-
dos durante 16 horas a 121°C. El material impregnado y se-
cado de esta manera fue calcinado después de esto en aire

30
26.11.68.



4

seco durante 3 horas a 538°C. Tenía una densidad de 0,94 g/cm³ y una resistencia al aplastamiento de 7,5 kg. Esta composición es nominalmente 4% en peso de níquel, 10% en peso de wolframio y 86% en peso de zeolita X intercambiada con tierras raras.

5

144 gramos de la zeolita impregnada con níquel y wolframio fueron colocados en un recipiente y acto seguido se introdujeron 52 cm³ de solución de H₂PtCl₆ que contenía 0,72 g de platino. Inmediatamente después de que se añadió la solución, los productos extruídos fueron secados a 121°C durante 16 horas y después de esto fueron calcinados en circulación de aire seco durante 3 horas a 538°C.

10

Ejemplo 10

Con el fin de preparar un catalizador de zeolita X intercambiada con tierras raras e impregnada con níquel, se disolvieron 32,0 gramos de cloruro de níquel hexahidratado en 90 cm³ de agua. La solución fue añadida a 150 gramos de productos extruídos de zeolita X intercambiada con tierras raras y calcinada, e inmediatamente después de esto los productos extruídos así impregnados fueron secados a 121°C durante 16 horas. El material así secado fue calcinado después de esto en aire seco durante 3 horas a 538°C. El producto tenía una densidad compacta de 0,68 g/cm³ y un área de superficie de 380 m² por gramo.

15

20

25

Ejemplo 11

Con el fin de preparar un catalizador de zeolita X intercambiada con tierras raras impregnada con 0,5% en peso de paladio y 0,1% en peso de platino, 1,25 g de cloruro de paladio fueron añadidos a 70 cm³ de una solu-

30

26.11.68.



ción de H_2PtCl_6 que contenía 0,15 g de platino. Esta solución fue añadida a 150 g del mismo tipo de productos extruídos calcinados empleados en el Ejemplo 11 anterior, y la mezcla resultante fue agitada hasta que la solución se distribuyó sobre los productos extruídos. Inmediatamente después de esto los productos extruídos fueron secados a 121°C durante 16 horas y después de esto fueron calcinados en aire seco durante 3 horas a 538°C. Tenían una densidad compacta de 0,74 g/cm³ y un área de superficie de 349 m² por gramo. El platino y el paladio resultaron estar concentrados sobre las superficies de la zeolita.

Ejemplo 12

23 g de nitrato de níquel hexahidratado en 10 cm³ de agua fueron añadidos a una solución de wolframio que contenía 11,6 g de wolframio, producida por el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 9. Las soluciones combinadas fueron mezcladas con 113 g de catalizador de craqueo flúido de sílice y alúmina.

Una solución idéntica de níquel y wolframio fue añadida en la misma cantidad a un recipiente que contenía 109 gramos de un polvo de zeolita X intercambiada con tierras raras y calcinada que contenía 0,6% en peso de sodio. La solución fue mezclada con la zeolita y la mezcla fue secada a 121°C durante 16 horas.

La zeolita impregnada y la alúmina y sílice impregnadas fueron mezcladas conjuntamente, y a esta se añadieron almidón y 70 cm³ de agua.

La mezcla fue extruída a la forma de productos extruídos de 2,5 mm de diámetro y fue secada a 121°C durante 16 horas. Después de esto fue calcinada en aire se

30
26.11.68.



co durante 3 horas a 538°C. El cuerpo compuesto resultante tenía una densidad compacta de 0,76 g/cm³ y una resistencia al aplastamiento de 7,2 kg. Contenía 4% de níquel, 10% de wolframio, 43% de zeolita X intercambiada con tierras raras y 43% de sílice y alúmina.

37 cm³ de solución de cloruro de paladio que contenía 0,077 g de paladio fueron mezclados con 77 g del cuerpo compuesto. Inmediatamente después de esto los productos extruídos compuestos fueron secados a 121°C durante 16 horas y después de esto fueron calcinados en circulación de aire seco durante 3 horas a 538°C. El cuerpo compuesto impregnado con paladio tenía una densidad compacta de 0,78 g/cm³ y una resistencia al aplastamiento de 6,3 kg. El paladio resultó estar concentrado sobre la superficie de los productos extruídos.

En los ejemplos anteriores, la reducción se realizó "in situ", es decir en el reactor de conversión de hidrocarburos propiamente dichos. Esto es evidentemente un método preferido en que el procedimiento de conversión de hidrocarburos emplea hidrógeno. Tal como se ha indicado anteriormente, si se desea, se puede reducir previamente el catalizador y cargarlo en la forma previamente reducida dentro del reactor de conversión de hidrocarburos. Dicha reducción previa puede realizarse en recipientes empleados para la preparación del catalizador.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 23 de Febrero de 1.968, bajo el número 707.416, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

26.11.68.



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:

- 5 1.- Un procedimiento para preparar un catalizador de hidrogenación y deshidrogenación, que comprende impregnar un material de soporte poroso con una solución de un constituyente de hidrogenación y deshidrogenación, inmediatamente después de esto secar el material, cal-
10 nar el material así impregnado en una atmósfera oxidante, y reducir al menos una porción del constituyente de hidrogenación y deshidrogenación.
- 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en que el material de soporte es un material
15 de óxido inorgánico normalmente activo catalíticamente y calcinado.
- 3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en que el constituyente de hidrogenación y deshidrogenación es un metal de transición.
- 20 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que el metal de transición es platino.
- 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que el metal de transición es níquel.
- 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que el metal de transición es wolframio.
- 25

26.11.68.



7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en que el metal de transición es paladio.

5 8.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en que el óxido inorgánico es impregnado inmediatamente después de la calcinación sin previa puesta bajo vacío.

10 9.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el constituyente de hidrogenación y deshidrogenación es reducido en un reactor de conversión de hidrocarburos.

10.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el material de soporte poroso es una zeolita.

15 11.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que la zeolita es zeolita X.

12.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el material de soporte poroso es sílice y alúmina.

20 13.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en que la zeolita ha sido intercambiada con tierras raras para eliminar cationes sodio.

25 14.- Un procedimiento para realizar una reacción de hidrogenación y deshidrogenación que implica un hidrocarburo, que comprende poner en contacto el hidrocarburo en una zona de reacción mantenida bajo condiciones de hidrogenación y deshidrogenación con un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1.

30
29.11.68.

15.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación



dicación 14, en que la reacción es reforma o craqueo hidrogenante.

16.- Un procedimiento para preparar un catalizador de hidrogenación y deshidrogenación.

5

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

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

Madrid,

P. A.

G. D. S.
29.11.68.