

Int. Cl.²: C10G



702049

702049

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C

CLASE _____

SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

RESIDENCIA: 135 East 42nd Street, NEW YORK, N.Y.

10017, USA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE CONVERSION DE

HIDROCARBUROS".

Prioridad: Patente Estadounidense n.º 144.622 del 18-5-71
MP.

BAD ORIGINAL

402049



1 Esta invención se refiere a un procedimiento para la
conversión de hidrocarburos parafínicos que contienen por
lo menos 6 átomos de carbono en productos más valiosos. Es-
pecialmente esta invención se refiere a un procedimiento pa-
5 ra convertir catalíticamente los hidrocarburos parafínicos,
bajo condiciones de temperatura controladas, en productos
hidrocarbonados muy ramificados. En uno de sus aspectos más
específicos, esta invención se refiere a la conversión de
hidrocarburos parafínicos en presencia de un catalizador
10 combinado que contiene un componente hidrogenante y un com-
ponente de craqueo, donde la selectividad del proceso es con-
trolada reversiblemente mediante la adición de un moderador
durante la conversión.

15 Desde hace muchos años se conocen procedimientos pa-
ra la conversión de hidrocarburos parafínicos. Se han pue-
sto en práctica numerosas reacciones de conversión en la que
los hidrocarburos son convertidos en subproductos más va-
liosos, empleando una amplia variedad de catalizadores y
condiciones de operación. Los procedimientos bien estable-
20 cidos comprenden la transposición de la estructura molecu-
lar a temperaturas elevadas, poniendo en contacto el hidro-
carburo con un catalizador y cuando se llevan a cabo en pre-
sencia de hidrógeno han sido denominados en términos am-
plios hidroprocesos.

25 Entre los hidroprocesos conocidos en la técnica se
encuentra el hidro craqueo en el que el material de carga se
pone en contacto con un catalizador de hidro craqueo, a tem-
peraturas y presiones elevadas, en presencia de hidrógeno,
convirtiendo con ello el hidrocarburo en productos más li-
30 geros. Los catalizadores empleados en el hidro craqueo va-

402049

24



1 rían de composición, pero, en general, contienen un compo-
nente de craqueo y un componente de hidrogenación formando
un material combinado. Estos catalizadores convencionales
de hidrocraqueo comprenden un componente hidrogenante so-
5 bre un soporte del componente de craqueo. Frecuentemente el
componente hidrogenante es un metal del Grupo VIIb u VIII
o un componente del mismo, por ejemplo, un metal como pla-
tino, paladio, rodio, rutenio o renio y mezclas de los mis-
mos. Generalmente el metal se encuentra en una proporción
10 comprendida entre 0,1 y 5 % del peso del catalizador y pre-
feriblemente entre 0,5 y 2,0 %. El componente de craqueo
puede comprender catalizadores que normalmente son utiliza-
dos en las unidades de craqueo catalítico. Estos cataliza-
dores están compuestos generalmente por una mezcla de óxidos
15 inorgánicos amorfos refractarios, como magnesia, sílice-alú-
mina y similares. Más recientemente se ha encontrado que
son soportes adecuados para el componente hidrogenante las
zeolitas de aluminosilicato cristalino, como zeolita X e Y,
generalmente en mezcla con otros óxidos inorgánicos como
20 sílice-alúmina, especialmente cuando han sido sometidas a
un tratamiento de intercambio de ión para reducir el conte-
nido en metal alcalino de la zeolita o de la mezcla.

Debido a la naturaleza compuesta del catalizador des-
crito, el contacto de una carga de hidrocarburos parafínicos
25 con el mismo da lugar a una multiplicidad de reacciones de
conversión, tales que el material de alimentación es con-
vertido en materiales más ligeros mediante una acción de
craqueo e hidrogenación. Aunque el craqueo y la hidrogena-
ción son los responsables de las principales reacciones de
conversión, también están implicados otros mecanismos aun-
30

402049



972

1

5

10

15

20

25

30

que están oscurecidos debido a las condiciones de operación y, lo que es más importante, como consecuencia de que la carga está en contacto con un catalizador que desempeña una pluralidad de funciones.

Las consecuencias que derivan del uso del catalizador altamente activo descrito anteriormente en las reacciones de conversión que implican hidrocarburos parafínicos que contienen como mínimo 6 átomos de carbono, han sido la falta de control sobre la actividad y la selectividad del catalizador, cuando el efecto deseado es optimizar una serie particular de productos a partir de una reacción compleja al mismo tiempo que se evitan los daños permanentes causados al catalizador en su selectividad y su actividad originales. Antes de ahora, según el producto final buscado, era necesario seleccionar entre un gran número de materiales catalíticos aquel catalizador que proporcionara la mayor selectividad. Las variaciones en el material de alimentación y las alteraciones en los productos buscados han llevado al uso de una multiplicidad de reactores y catalizadores, necesarios para acomodarse a la pluralidad de reacciones implicadas.

Esta invención proporciona un medio para convertir hidrocarburos parafínicos en productos preseleccionados, mediante el empleo de un catalizador con actividad de hidrocrackeo e hidrogenación, en condiciones de procesamiento capaces de controlar la actividad y la selectividad del catalizador.

Mediante esta invención es posible obtener un extraordinario desplazamiento de la selectividad en el comportamiento del catalizador.

-5-
402049

24



1 La invención proporciona un método para controlar la selectividad del catalizador, empleando como moderador catalítico un material considerado hasta ahora un veneno catalítico.

5 Es posible proporcionar un método para controlar reversiblemente la selectividad de un sistema catalítico y un procedimiento que emplea el mismo, mediante la adición de un moderador a la reacción de conversión del hidrocarburo parafínico, cuyo moderador no introduce ningún efecto adverso permanente sobre la posterior capacidad del catalizador para funcionar normalmente en ausencia del moderador.

10 En términos amplios, esta invención considera un procedimiento de conversión de hidrocarburos que consiste en poner en contacto un hidrocarburo parafínico que contiene por lo menos 6 átomos de carbono con hidrógeno, un catalizador de alúmina y un metal del Grupo VIb u VIII fluorado y agua, donde el agua se encuentra presente durante el citado contacto en una cantidad comprendida entre 3×10^{-5} y 5×10^{-4} moles de agua por hora y por gramo de dicho catalizador. El agua aquí considerada y presente durante el proceso de conversión puede ser introducida en la zona de conversión o producida in situ mediante la introducción de compuestos orgánicos oxigenados que se descomponen bajo las condiciones del proceso para formar alrededor de 3×10^{-5} a 5×10^{-4} moles de agua por hora y por gramo de catalizador.

25 De acuerdo con esta invención, hemos encontrado un medio para controlar reversiblemente la selectividad de un proceso de conversión de hidrocarburos parafínicos, mediante la adición de agua como moderador durante el periodo de reacción. Los efectos beneficiosos descritos con más deta-

30

402049

24



1 lle más adelante han sido inesperados en tanto que el agua
ha sido conocida como veneno de los catalizadores y espe-
cialmente como intenso desactivante de los catalizadores de
alúmina y metal halogenado. Además, no solamente se ha en-
5 contrado que el agua es capaz de alterar la selectividad
del catalizador y el curso de la reacción de conversión de
los hidrocarburos, sino que además el desplazamiento y la
selectividad de la reacción es controlable y reversible.
Esencialmente, en las acciones del agua en la reacción del
10 hidroproceso, el efecto consiste en permitir un fino ajuste
del sistema catalítico para optimizar una serie particular
de productos a partir de una reacción compleja.

Prosiguiendo con esta invención, la conversión de
hidrocarburos parafínicos conteniendo como mínimo 6 y hasta
15 unos 40 átomos de carbono, se realiza en condiciones que
comprenden unas temperaturas de unos 400 a 900°F (204 a
482°C), preferiblemente de 450 a 750°F (232 a 399°C), a ve-
locidades espaciales horarias del líquido comprendidas apro-
ximadamente entre 0,5 y 8,0, preferiblemente entre 1,0 y
20 2,0, y con unas relaciones molares de hidrógeno a hidrocar-
buro comprendidas entre 0,1:1 y 10:1 aproximadamente y me-
jor entre 0,5:1 y 5:1.

El catalizador empleado en este procedimiento contie-
ne un miembro del Grupo VIIb u VIII del Sistema Periódico,
25 alúmina y flúor y representa una clase muy conocida de ca-
talizadores de hidrocraqueo. Este catalizador representa un
material combinado que posee actividad hidrogenante y acti-
vidad de craqueo debido a su composición. El componente hi-
drogenante corresponde al metal del Grupo VIIb u VIII pre-
30 sente en el soporte de craqueo, tal como alúmina. El cata-

402049²



1 lizador recibe una acidez adicional debido a la presencia
de alrededor de 0,5 a 15,0 % en peso de flúor químicamente
combinado. Son ilustrativos de los metales del Grupo VIIb
u VIII el renio, platino, rodio y rutenio y el metal se en-
5 c encuentra en proporciones que oscilan aproximadamente entre
0,01 y 5,0 % en peso y preferiblemente entre 0,1 y 2,0 % en
peso, calculado sobre el catalizador combinado. Pueden uti-
lizarse diversas formas de alúminas como componente del ca-
talizador y especialmente aquéllas que contienen grupos hi-
10 droxilo superficiales reemplazables y superficies específi-
cas comprendidas entre 50 y 800 m²/g empleando el método
BET. Dentro de nuestra definición de alúminas podemos men-
cionar, por ejemplo, eta-alúmina, gamma-alúmina y alúmina
estabilizada con sílice, es decir, alúminas que contienen
15 aproximadamente 5 % en peso de sílice, toria-alúmina,
zirconia-alúmina y titania-alúmina. Preferiblemente emplea-
mos alúminas con superficies específicas comprendidas en-
tre 50 y 400 m²/g y especialmente eta-alúmina y gamma-
alúmina.

20 El catalizador descrito puede ser preparado por mé-
todos conocidos en la técnica. El metal de los Grupos VIIb
u VIII, como componente del catalizador, puede ser introdu-
cido en la alúmina por impregnación con una sal soluble del
metal, seguido de calcinación a temperaturas comprendidas
25 entre 600 y 1200°F (316 y 649°C) durante varias horas. Se
introduce una acidez adicional en la combinación de metal-
alúmina poniendo en contacto dicha combinación con un agen-
te de fluoruración, tal como fluoruro de hidrógeno acuoso,
fluoruro de boro o fluoruro amónico vaporizado o por trata-
30 miento con otros compuestos de fluoruración bien conocidos |

402049

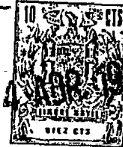


1 como tetrafluoruro de carbono o tetrafluoretileno, introdu-
ciendo con ello en el catalizador flúor químicamente combi-
nado en una proporción de 0,5 a 15,0 % en peso y preferi-
blemente de 0,5 a 6,0 % en peso.

5 Hemos encontrado que el papel del agua en un sistema
compuesto por un material de alimentación a base de hidrocar-
buros parafínicos conteniendo por lo menos 6 y hasta unos
40 átomos de carbono, en contacto con el catalizador antes
mencionado e hidrógeno, consiste en suprimir el aspecto
10 de craqueo del catalizador, es decir, interferir con la
función ácida de la superficie del catalizador evitando al
mismo tiempo daños o envenenamiento permanentes del catali-
zador. En este aspecto, hemos encontrado que con pequeñas
concentraciones del moderador introducido en el transcurso
15 de la conversión de los hidrocarburos parafínicos se despla-
za fuertemente la distribución de productos, de forma que
el catalizador es moderado hasta el punto que la tendencia
a craquear del material catalítico es inhibida y con mayo-
res cantidades del moderador aquí citado esencialmente eli-
minada. Por consiguiente, la naturaleza de la reacción de
20 conversión puede ser convertida de esencialmente el hidro-
craqueo de un material de alimentación parafínico en un hi-
drocraqueo selectivo y/o hidroisomerización. Cesando la introdu-
ción de agua en el proceso de conversión se produce una
inversión de la selectividad catalítica y de nuevo se diri-
25 ge la reacción hacia las condiciones originales, es decir,
de nuevo tendrá lugar el hidrocraqueo sustancial de la ali-
mentación. Como puede observarse, el efecto de la modera-
ción con agua es reversible, es decir, disminuyendo o anu-
lando la velocidad de adición de moderador se invierte el
30

402049

2



1 proceso de una hidroisomerización o hidrocrqueo selectivo
a un hidrocrqueo.

5 Se ha encontrado que con concentraciones extraordinaria-
mente bajas de agua durante el transcurso de la conversión
de parafina se realiza la función antes detallada. La canti-
dad de agua beneficiosamente empleada y presente en el
transcurso del proceso varía desde aproximadamente 3×10^{-5}
a 5×10^{-4} moles de agua por hora y por gramo de dicho ca-
talizador y preferiblemente entre 5×10^{-5} y 4×10^{-4} . Na-
10 turalmente, el agua es un contaminante común de las alimen-
taciones de hidrocarburos parafínicos. Según el material,
el hidrocarburo parafínico puede contener hasta 200 ppm de
agua disuelta. Sin embargo, se ha encontrado que la cantidad
de agua normalmente disuelta en los materiales parafínicos
15 no es suficiente para afectar materialmente a la reacción
predominante de hidrocrqueo sobre el catalizador aquí con-
siderado. En esta invención, hemos encontrado que cuando
se introduce agua o se forma in situ durante la conversión
de la parafina en la cantidad antes mencionada, que supera
20 la solubilidad del agua en la alimentación hidrocarbonada
en las condiciones ambientales, la reacción de hidrocrqueo
normal es moderada y predominan las reacciones de hidrocr-
queo selectivo o isomerización. El agua que pueda encon-
trarse en el material de alimentación es considerada y em-
pleada como parte de la presente en el curso del proceso.

25 Al seleccionar la cantidad de agua presente durante
la conversión, hemos encontrado que depende de la temperatu-
ra de la reacción, de forma que se requieren cantidades ma-
yores del moderador para inhibir el hidrocrqueo a tempera-
30 turas más altas mientras que unas cantidades menores reali-

402049 2



1 zan la misma función a temperatura más baja, es decir, cuando el procedimiento se realiza a temperaturas de unos 500°F (260°C) son suficientes unas cantidades de agua del orden de 5×10^{-5} a 1×10^{-4} moles por hora y por gramo de catalizador, mientras que cuando las temperaturas del proceso son del orden de 700°F (371°C) son necesarias cantidades mayores de agua, del orden de 1×10^{-4} a 5×10^{-4} moles por hora y por gramo de catalizador. Análogamente, la introducción de agua y su efecto sobre el proceso responde al porcentaje de flúor en el catalizador. Un catalizador que contiene cantidades más bajas de flúor, como 0,5 % en peso, requiere menos agua para moderar la reacción, mientras que unas proporciones de flúor alrededor de 6 % en peso requieren velocidades más altas de introducción de agua. Un medio conveniente de introducir el moderador en la zona de reacción ha consistido en agregar el moderador a la corriente de hidrocarburos parafínicos antes de introducirla en la cámara de reacción. La introducción del moderador puede realizarse en forma continua o alternativamente el agua puede ser introducida a impulsos o intermitentemente en la reacción, de forma que la velocidad media de introducción del agua se encuentre dentro de los intervalos antes indicados. Un factor adicional en la selección de la velocidad de introducción del agua reside en el número de átomos de carbono de la alimentación; es decir, es necesaria menos agua cuando la alimentación está constituida por parafinas de peso molecular más bajo, como hexano o heptano, mientras que se requieren cantidades mayores de agua cuando el peso molecular de la alimentación hidrocarbonada aumenta como, por ejemplo, cuando la alimentación es una cera parafínica que

5

10

15

20

25

30



1

5

10

15

20

25

30

ducir agua.

Proporcionando un medio para controlar la actividad y la selectividad del proceso efectuado en presencia del catalizador mencionado, mediante el uso de moderación con agua, una pluralidad de hidrocarburos parafínicos conteniendo de 6 a 40 átomos de carbono son fácilmente hidrocraqueados de forma selectiva e hidroisomerizados a productos más valiosos. Por ejemplo, un hidrocarburo de destilación directa ligero con un punto de ebullición inicial de 70°F (21°C) y un punto final de unos 200°F (93°C), conteniendo parafinas normales C₆, puede ser isomerizado en presencia del catalizador y del moderador a temperaturas comprendidas entre 450 y 750°F (232 y 399°C) con un craqueo mínimo de tal forma que la selectividad a componentes de la mezcla de alto índice de octano es favorecida, como ilustran los rendimientos de isómeros ramificados. Las parafinas C₇ a C₁₀ individuales o mezclas de parafinas C₇ a C₁₀ como las que se encuentran en las fracciones pesadas de destilación directa, con puntos de ebullición iniciales del orden de 200°F (93°C) y puntos finales de unos 400°F (204°C), pueden ser hidroprocesadas en presencia de este sistema catalítico y moderador para hidrocraquear selectivamente y/o isomerizar las mismas a fracciones de propano, isobutano, isopentano e isohexano, a temperaturas comprendidas entre 450 y 750°F (232 y 399°C). Las parafinas de 11 a 18 átomos de carbono y las fracciones destiladas centrales con puntos de ebullición iniciales de unos 400°F (204°C) y puntos finales de unos 600°F (316°C) conteniendo parafinas C₁₁ a C₁₈, pueden ser hidrocraqueadas selectivamente a temperaturas comprendidas entre 450 y 900°F (232 y 482°C) para

402049



1

contiene 27 o más átomos de carbono.

5

Aunque el agua propiamente dicha es preferible-
mente empleada como moderador de la reacción de conver-
sión por introducción de la misma en la alimentación antes
de ponerla en contacto con el catalizador en la zona de
reacción, también pueden utilizarse ventajosamente precu-
sores de agua. Por precursores de agua entendemos un com-
puesto orgánico oxigenado capaz de convertirse en agua bajo
las condiciones de reacción con el catalizador mencionado.

10

Pueden emplearse diversos compuestos orgánicos como precu-
sores de agua, tales como compuestos oxigenados, como áci-
dos, alcoholes, aldehidos, cetonas, éteres y ésteres. En
las condiciones de conversión y con el catalizador aquí
empleados, el precursor se convierte en el hidrógeno am-
biental en agua y una parafina con un número de carbonos
equivalente. Como en el caso del agua propiamente dicha,

15

los precursores pueden ser introducidos en la alimentación
de hidrocarburos parafínicos antes de su introducción en la
zona de conversión, en cantidades que oscilan entre 1×10^{-6}
y 5×10^{-4} moles de compuesto oxigenado por hora y por gra-

20

ma de dicho catalizador. Son ejemplos específicos de los
precursores de agua aquí considerados los ácidos como ácido
metanoico, ácido etanoico, etc.; los alcoholes como metanol,
etanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, sec-butanol,

25

terc-butanol, etc.; los aldehidos como metanal, etanal, pro-
panal, etc.; cetonas como 2-propanona y 2-butanona; éteres
como etoxietano y ésteres como acetato de metilo. En general,
el compuesto orgánico oxigenado seleccionado debe ser solu-

30

ble en el hidrocarburo parafínico y contener oxígeno que
pueda ser reducido o dissociado de la molécula madre para pro-



1 formar materiales de mezcla de gasolina C₅-C₉ normales e
iso. Las parafinas C₁₀ a C₂₇, los fuel-oils y los gas-oils
con intervalos de ebullición de 560 a 1000°F (293 a 538°C)
5 y comprendiendo materiales tales como gas-oils de vacío
céreos pueden ser isomerizados a temperaturas de 600 a 800°F
(316 a 427°C) para dar destilados centrales útiles como
combustibles para motores de reacción y diesel. En reali-
zaciones especialmente interesantes, los aceites residua-
les parafínicos, las ceras slack y los petrolatos son hi-
droisomerizados en presencia del catalizador y del modera-
10 dor mencionados, para dar mayores rendimientos de aceites
de base de un índice de viscosidad elevado, con puntos de
derrame más bajos, a temperaturas comprendidas entre 600 y
750°F (316 y 399°C).

15 La selectividad del producto de la reacción de con-
versión puede ser ajustada fácilmente variando la veloci-
dad de introducción de agua o de precursor al proceso, de
forma que los niveles más altos de moderador favorecen la
isomerización mientras que los niveles más bajos favorecen
20 el hidrocraqueo selectivo. En el procedimiento pueden em-
plearse unas presiones de hidrógeno comprendidas entre 50
y 3000 psig (3,5 y 211 kg/cm² manométricos). Un medio con-
veniente de introducir el moderador en la zona de reacción
ha sido agregar el agua o el precursor a la corriente de
25 hidrocarburos parafínicos antes de su introducción en la
cámara de reacción. Alternativamente, el moderador puede
ser introducido separada y directamente en la cámara de
reacción. La introducción puede realizarse en forma conti-
nua o bien el moderador puede ser introducido por impulsos
30 o intermitentemente en la reacción, de manera que la velo-

402049₂ A



1 ciudad media de introducción del moderador esté comprendida entre 3×10^{-5} y 5×10^{-4} moles de agua por hora y por gramo de catalizador.

5 Con objeto de ilustrar con más detalle la naturaleza de nuestra invención y la forma de ponerla en práctica, damos los siguientes ejemplos. En estos ejemplos se indica lo que nosotros consideramos la mejor forma de poner en práctica nuestra invención.

EJEMPLO 1

10 Un material de carga constituido por una mezcla de parafinas normales C_{10} - C_{14} se pone en contacto con un catalizador que comprende 0,47 % en peso de platino sobre alumina fluorurada hasta una proporción del 4 %. Las condiciones de conversión comprenden una temperatura de $650^{\circ}F$ (343°C), 500 psig (35 kg/cm² manométricos) de hidrógeno a un caudal de 3 pies³/hora (84 litros/hora), una carga de catalizador de 75 g (100 cc) y el material de carga es introducido a una velocidad de 100 cc por hora o una velocidad espacial de 1,0. El material de carga inicial es analizado, encontrándose que está exento de parafinas de cadena ramificada y presenta la siguiente distribución de parafinas normales: C_{10} , 9,0 % en peso; C_{11} , 31,6 % en peso; C_{12} , 28,8 % en peso; C_{13} , 23,7 % en peso y C_{14} , 6,9 % en peso. Se emprende una reacción de conversión inicial para determinar como convierte el catalizador al material de carga en productos craqueados en ausencia del moderador agua. Se recogen muestras al cabo de 6 horas (Periodo I) y se analizan por cromatografía de gases para dar la distribución de productos sobre la base del porcentaje en peso, registrada en la Tabla I. Después del período inicial de 6 horas,

15
20
25
30



1 la misma alimentación se pone en contacto con el cataliza-
 dor y en este caso en presencia de agua durante 24 horas
 (Periodo II) y la Tabla I muestra el efecto de la introduc-
 ción del moderador. Durante este periodo de 24 horas,
 5 emprende la conversión en presencia de $1,2 \times 10^{-4}$ moles de
 agua por hora y por gramo de catalizador. Durante el Pe-
 riodo III, que se prolonga por 48 horas, la introducción de
 agua se aumenta hasta $1,7 \times 10^{-4}$ moles de agua por hora y
 por gramo de catalizador durante la conversión y la Tabla I
 10 muestra el efecto de este nivel de introducción de modera-
 dor. Después del Periodo III se da por terminada la intro-
 ducción de agua y se prosigue la conversión en ausencia de
 moderador adicional durante 12 horas, registrándose como
 Periodo IV. La Tabla indica que al cesar la introducción
 15 del moderador se produce una inversión de la actividad del
 catalizador, ya que este último es sensible a la concentra-
 ción de agua de forma reversible.

TABLA I

Análisis del producto	Periodo I	Periodo II	Periodo III	Periodo IV
20 C ₁₀	87,7	5,3	0,2	6,4
iso C ₁₀	0,7	3,7	1,4	3,7
n C ₁₀	0,8	8,0	9,1	7,3
iso C ₁₁	2,9	15,5	6,6	14,8
n C ₁₁	1,6	17,8	23,7	16,6
iso C ₁₂	1,1	18,6	10,0	18,4
25 n C ₁₂	1,8	12,9	22,3	12,9
iso C ₁₃	0,5	12,5	9,9	13,3
n C ₁₃	-	5,4	14,9	6,0
iso C ₁₄	-	0,1	0,6	0,2
n C ₁₄	-	0,2	1,3	0,4

30

Según se deduce de la Tabla I, la introducción de

402049



1 agua en el transcurso de la conversión ejerce un efecto ex-
traordinario sobre la selectividad del catalizador. Debido
a la presencia de agua durante la conversión, se permite
que la isomerización actúe a niveles razonables. Además, el
5 efecto es reversible de tal forma que cuando se termina la
introducción de agua, vuelve gradualmente la actividad de
hidrocraqueo del catalizador. El proceso catalítico que ini-
cialmente convierte parafinas normales en productos que com-
prenden 87,7 % de material craqueado es moderado alterando
10 su selectividad en presencia de agua para dar aproximadamen-
te 5,3 % de productos craqueados mientras presenta un 50,4 %
de isomerización y luego 0,2 % de productos craqueados y
38,5 % de isomerización.

EJEMPLO 2

15 Un material de carga constituido por una mezcla de
parafinas normales $C_{10}-C_{14}$ se pone en contacto con un ca-
talizador que comprende 0,5 % en peso de platino sobre alú-
mina fluorurada hasta un nivel del 6 %. Las condiciones de
conversión comprenden una temperatura de 600°F (316°C),
20 500 psig (35 kg/cm² manométricos) de hidrógeno pasando a
un caudal de 3 pies³/hora (84 litros/hora), una carga de ca-
talizador de 78 g (100 cc) y el material de carga es intro-
ducido a un caudal de 100 cc/hora o una velocidad espacial
de 1,0. La conversión inicial del material de alimentación
25 durante un periodo de 4 horas se realiza en ausencia de agua
o de precursor de agua como moderador. A continuación, du-
rante otros periodos de 4 horas, se introduce alcohol metí-
lico cuya velocidad de introducción en cada periodo sucesi-
vo es mayor que en el precedente. La Tabla II compendia la
30 distribución de productos sobre la base de porcentaje en pe-



1 so relacionándola con la cantidad de alcohol metílico intro-
 ducida durante la conversión y también relacionándola con
 el agua presente como consecuencia de la introducción del
 precursor alcohol metílico, expresada en partes de modera-
 5 dor por millón de partes de hidrocarburo parafínico.

TABLA II

ppm alcohol metílico/car ga líquida	Moles de agua/ hora/g de cata lizador equiva lentes	% C ₁₀ cra queado	% C ₁₀ -C ₁₄ isomeriza do	Inalte rado
0	0	90,64	7,65	1,71
10.000	3 x 10 ⁻⁴	27,90	45,76	26,34
15.000	4,5 x 10 ⁻⁴	10,14	29,76	60,10

10

15

20

Los datos de la Tabla II indican que las pequeñas
 proporciones de agua generadas in situ por la conversión de
 alcohol metílico moderan la actividad del catalizador para
 dar cierto craqueo con un alto grado de conversión en pro-
 ductos isomerizados. A medida que aumenta la proporción de
 precursor de agua, aumenta la selectividad global de isome-
 rización de los productos en el proceso mientras que se su-
 prime simultáneamente la actividad de craqueo.

EJEMPLO 3

25

30

Un material de carga constituido por una mezcla de
 parafinas normales C₁₀-C₁₄ y tolueno se pone en contacto
 con un catalizador que comprende 0,5 % en peso de platino
 sobre alúmina fluorurada hasta una proporción del 4 %. Las
 condiciones de conversión comprenden una temperatura de
 650°F (343°C), 800 psig (56 kg/cm² manométricos) de hidró-
 geno a un caudal de 3 pies³/hora (84 litros/hora), una car-
 ga de catalizador de 100 cc y velocidad espacial de 1,0. El
 material de carga está constituido por 11,0 % en volumen de

402049

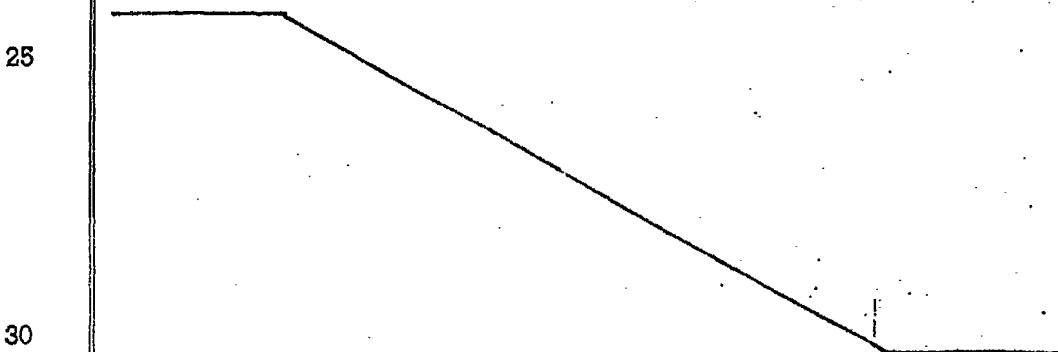


1 tolueno junto con la siguiente distribución de parafinas
normales, en porcentaje en volumen: C₁₀, 9,0; C₁₁, 25,7;
C₁₂, 27,8; C₁₃, 23,7 y C₁₄, 2,8. La conversión se emprende
5 en presencia de 1,7 x 10⁻⁴ moles de agua por hora y por
gramo de catalizador y la Tabla III registra los resultados.

TABLA III

Análisis del pro ducto, % en volu men		30 horas	60 horas
	Tolueno	0	0
10	Naftenos saturados	11,7	11,5
	<C ₁₀	0,7	0,1
	iso C ₁₀	0,6	0,7
	n C ₁₀	8,8	8,7
	iso C ₁₁	2,6	3,1
15	n C ₁₁	23,9	23,5
	iso C ₁₂	4,2	4,5
	n C ₁₂	24,0	23,7
	iso C ₁₃	4,2	4,6
	n C ₁₃	17,6	17,2
20	iso C ₁₄	0,5	0,6
	n C ₁₄	1,8	1,8

En resumen, la Patente de Irvención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:



402049²



REIVINDICACIONES

1
5
1. Un procedimiento de conversión de hidrocarburos que consiste en poner en contacto un hidrocarburo parafínico que contiene por lo menos 6 átomos de carbono con hidrógeno, un catalizador fluorurado de metal del Grupo VIIb u VIII y alúmina y agua, donde el agua se encuentra presente durante dicho contacto en una proporción comprendida aproximadamente entre $3,5 \times 10^5$ y 5×10^{-4} moles de agua por hora y por gramo de dicho catalizador.

10
2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que dicho contacto se realiza a una temperatura comprendida entre 400 y 900°F (204 y 482°C).

15
3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicho contacto se realiza a una temperatura comprendida entre 450 y 750°F (232 y 399°C).

20
4. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que el agua se encuentra presente en una proporción comprendida entre 5×10^5 y 4×10^{-4} moles de agua por hora y por gramo de dicho catalizador.

25
5. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que se introduce durante dicho contacto un compuesto orgánico oxigenado conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono y se convierte en agua in situ.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 5, en el que dicho compuesto orgánico oxigenado es alcohol metílico o etanol.

7. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que dicho contacto se realiza a una velocidad espacial horaria del líquido comprendida

402049 2



1

entre 0,5 y 8,0.

5

8. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que dicho contacto se realiza a una presión de hidrógeno comprendida entre 50 y 3000 psig (3,5 y 211 kg/cm² manométricos).

10

9. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que dicho catalizador comprende alrededor de 0,01 a 5,0 % en peso de un metal seleccionado entre el grupo formado por platino, paladio, rodio, rutenio y renio.

15

10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que dicho catalizador comprende alrededor de 0,5 a 15,0 % en peso de flúor.

20

11. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que dicho catalizador comprende alrededor de 0,5 a 6,0 % en peso de flúor.

25

12. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que dicho contacto incluye una relación molar de hidrógeno a hidrocarburo comprendida aproximadamente entre 0,1:1 y 10:1.

30

13. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el que dicho hidrocarburo contiene de 6 a 40 átomos de carbono.

14. Un procedimiento según la Reivindicación 13, en el que dicho hidrocarburo es una mezcla de parafinas C₁₀ a C₁₄.

15. Un procedimiento según la Reivindicación 13, en el que dicho hidrocarburo es un aceite residual.

16. Un procedimiento según la Reivindicación 13, en el que dicho hidrocarburo es una cera slack.



1

17. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO DE CONVERSION DE HIDROCARBUROS.

5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veintiuna páginas mecanografiadas.

Madrid, 24 de Abril de 1.972

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30