

413933



P - 54.014

K 5025 SPA RSPH/112

Memoria descriptiva

Int. Cl.²: C07C/B01J

F.E. 20-5-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.

entidad holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30,
La Haya, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA ACTIVACION DE
CATALIZADORES" (Clase Internacional B01j, C07c)

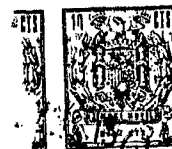
413933



El invento se refiere a un procedimiento para la activación de catalizadores que son adecuados para la isomerización de hidrocarburos saturados alifáticos de C_4-C_6 a temperaturas entre $200^{\circ}C$ y $300^{\circ}C$ y que comprenden uno o más metales del grupo del platino soportados sobre una H-mordenita.

Para empleo en hidrocarburos alifáticos saturados no ramificados de las gasolinas son menos adecuados debido a que tienen un índice de octano menor que los hidrocarburos alifáticos ramificados y aromáticos que tienen el mismo número de átomos de carbono. Por esta razón se han desarrollado procedimientos para la isomerización de hidrocarburos alifáticos no ramificados que tienen al menos 4 y en particular 5 y 6 átomos de carbono, a hidrocarburos alifáticos ramificados. Se ha encontrado que las H-mordenitas en las cuales han sido soportados uno o más metales del grupo del platino son muy adecuadas en calidad de catalizadores para procedimientos de este tipo.

Las mordenitas son zeolitas naturales o sintéticas cristalinas del tipo aluminosilicato; generalmente tienen una composición, expresada en moles de óxido, de $1,0 \pm 0,2 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10 \pm 0,5 SiO_2$; pudiendo también ser mayor la cantidad de SiO_2 . En lugar de la totalidad o parte del sodio, pueden estar presentes otros metales alcalinos y/o metales alcalino-térreos.



413933

En esta solicitud se considera que las mordenitas también incluyen mezclas de mordenitas cristalinas y otros materiales, pudiendo los últimos ser amorfos. En general, las mordenitas que son adecuadas para empleo en los catalizadores para el procedimiento de acuerdo con el invento con tienen al menos 50% y en general 80% de mordenita cristalina.

Con H-mordenita se quiere significar una mordenita en la cual los cationes presentes han sido reemplazados en su totalidad o en la mayor parte por iones hidrógeno.

El siguiente método puede ser empleado adecuadamente para la preparación de mordenita sintética: una mezcla alcalina acuosa que tiene una composición, expresada en moles de óxido, de 1,2 - 2,8 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9,5-12,5 \text{SiO}_2 \cdot 60-300 \text{H}_2\text{O}$, que contiene sílice-alúmina amorfa, hidróxido de sodio y agua se calienta bajo presión durante 4-40 horas a una temperatura comprendida entre 180°C y 260°C y la mordenita resultante se separa posteriormente de las aguas madres. En lugar de emplear hidróxido de sodio en su totalidad o en parte también es posible emplear sales sódicas de ácidos polivalentes que tienen para la constante de disociación más elevada un valor pK medido a 18°C que es superior a 10, tal como el fosfato de sodio. La preparación de mordenita puede efectuarse entonces a una temperatura ligeramente inferior, por ejemplo a 140°C-180°C.



413933

La mordenita resultante tiene usualmente la forma de un polvo cristalino.

Con el fin de preparar H-mordenita, los cationes existentes en la mordenita natural o sintética pueden ser reemplazados por iones hidrógeno, tratando la mordenita, por ejemplo, con una solución acuosa de un ácido (por ejemplo ácido clorhídrico), como resultado de lo cual se intercambian los cationes por iones hidrógeno, o por tratamiento, por ejemplo, con una solución acuosa de una sal amónica (mediante lo cual se quiere decir una sal de amonio, una amina, una hidroxil-amina o una hidrazina) como resultado de lo cual se intercambian cationes por iones amonio y se obtiene una mordenita conocida como NH_4 -mordenita, seguido por calcinación de modo que se descomponga la base nitrogenada presente.

Si se desea emplear la mordenita en la forma de partículas más grandes, puede mezclarse con un aglutinante inerte tal como arcillas naturales (por ejemplo caolín y bentonita) y/u óxidos inorgánicos sintéticos tales como alúmina, sílice, óxido de boro y óxido de zirconio o combinaciones de ellos, tales como sílice-alúmina y sílice-óxido de zirconio. Si se emplea una arcilla natural, cualesquiera de los iones metálicos intercambiables presentes en ella son reemplazados ventajosamente por iones amonio (por ejemplo mediante tratamiento con una solución acuosa de un compues



413933

to de amonio) antes de mezclar la arcilla con H-mordenita o NH_4 -mordenita. Pueden prepararse a partir de la mezcla de partículas que tienen el tamaño deseado tales como bolitas, tabletas, perlas, esferas, briquetas, gránulos. Gránulos que tienen un diámetro de al menos 0,5 mm o cilindros de aproximadamente 3 mm son muy adecuados. Los compuestos de amonio presentes en la arcilla y en cualquier NH_4 -mordenita presente son descompuestos por calcinación.

Los metales del grupo del platino son rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. El metal o metales de este grupo puede ser soportado sobre la H-mordenita por técnicas conocidas, tales como impregnación, percolación, intercambio iónico, por ejemplo intercambio iónico competitivo, con soluciones generalmente acuosas de compuestos de uno o más de dichos metales. El intercambio iónico es particularmente adecuado para cargar la H-mordenita, en particular el intercambio con ayuda de compuestos en los cuales el metal en cuestión está presente en forma de catión, tales como complejos de platino o paladio obtenidos con ayuda de amoníaco, hidrazina, hidroxil-amina o alcohol-aminas. La carga con metales del grupo del platino puede efectuarse con H-mordenita o con una NH_4 -mordenita. En el último caso la H-mordenita sobre la cual han sido soportados uno o más metales del grupo del platino se forma solamente después de calcinación.



413933

Al preparar una H-mordenita cargada con un metal de grupo del platino, una NH_4 -mordenita también puede ser impregnada muy adecuadamente con una sal de uno o más de estos metales disueltos en una solución acuosa de una sal amónica, por ejemplo formiato de amonio. Después de activación por calcinación, se obtiene una H-mordenita cargada con metal.

Los catalizadores que contienen 0,1-1% en peso de uno o más metales del grupo del platino, preferiblemente platino, basado en el catalizador total, son muy adecuados para la isomerización de hidrocarburos.

Para activar los catalizadores, las H-mordenitas o las NH_4 -mordenitas (si se desea mezcladas con arcillas naturales en por ejemplo la forma amónica) que han sido tratadas con una solución de un compuesto de uno o más metales del grupo del platino, son generalmente calcinadas, es decir, tratadas con un gas que contiene oxígeno (preferiblemente aire), a temperaturas máximas de 350°C a 530°C. Es ventajoso efectuar la calcinación a una temperatura de 350°C-530°C precedida por la calcinación a una temperatura inferior (por ejemplo 300°C-350°C) con el fin de impedir la sinterización del metal del grupo del platino y la destrucción de los sitios activos de la H-mordenita.

Además, el catalizador se trata algunas veces con hidrógeno a una temperatura comprendida entre 300°C y 530°C



413933

antes de que el catalizador se ponga en contacto con el hidrocarburo o la mezcla de hidrocarburos que han de ser isomerizados con el fin de reducir el metal del grupo del platino a la forma metálica.

5 La solicitud de patente holandesa nº 7205563 describe que a temperaturas de entre 350°C a 530°C el catalizador debe estar rodeado durante ciertos períodos de tiempo antes de la isomerización por un gas en el cual la presión parcial de vapor de agua (P_{H_2O}), expresada en mm de Hg, satisfaga la proporción $\frac{T-450}{50} < \log$
10 $P_{H_2O} < 2,8$ (en donde T representa la temperatura en °C) con el fin de obtener un catalizador con actividad óptima para la isomerización de los hidrocarburos alifáticos. A veces, sin embargo, este requerimiento no se satisface durante la calcinación en un gas que contiene oxígeno, durante el tratamiento con hidrógeno descrito anteriormente o durante la regeneración de un catalizador que ha perdido la totalidad o parte de su actividad durante su uso. En tal caso se obtiene un catalizador que contiene muy poca agua y
15 exhibe unas propiedades menos atractivas para la isomerización de hidrocarburos a temperaturas comprendidas entre
20 200°C y 300°C.

El contenido de agua deseado de un catalizador en cuanto a su actividad óptima es en general 2-3% en peso.

25 La firma solicitante ha observado que en aquellos



413933

casos en que el catalizador contiene menos del 5% en peso de agua pero no tiene el contenido deseado de agua de 2-3%, el catalizador no puede ser mejorado de una manera sencilla tratándolo con un gas que contiene agua (cuando su contenido de agua es menor que el valor deseado) hasta que el contenido de agua deseado del catalizador haya sido alcanzado y, por otra parte, no puede ser mejorado por simple deshidratación hasta el contenido de agua deseado cuando su contenido de agua es mayor que el del valor deseado. Con la expresión "contenido de agua" tal como se emplea en esta solicitud debe entenderse la pérdida de peso (en %) que tiene lugar cuando se calcina a una temperatura comprendida entre 900°C y 1000°C.

Se ha encontrado que en ambos casos debe efectuarse un tratamiento con agua hasta que haya sido incorporada una cantidad de agua considerablemente mayor en el catalizador que la que se requiere eventualmente para obtener un catalizador activo y que la cantidad en exceso de agua debe ser eliminada bajo condiciones precisamente definidas con el fin de obtener un catalizador que tenga el contenido de agua deseado y que tenga una actividad satisfactoria.

Por lo tanto, el invento se refiere a un procedimiento para la activación de catalizadores que son adecuados para la isomerización de hidrocarburos saturados alifáticos de C_4-C_6 a temperaturas comprendidas entre 200°C y



413933

300°C y comprende uno o más metales del grupo del platino soportado sobre una H-mordenita, caracterizado porque un catalizador con un contenido máximo de agua del 5% en peso se hidrata a una temperatura no superior a 150°C hasta un
5 contenido de agua de más de 5% en peso y subsiguientemente se deshidrata a temperaturas inferiores a 300°C hasta un contenido de agua de 2-3% en peso, mientras que se hace pa
10 sar a su través un gas y se eleva la temperatura en condi- ciones tales que $\frac{A \times B}{C} < 90$, en donde A representa el porcen- taje en peso de agua antes de que se eleve la temperatura, B representa la velocidad de calentamiento en °C por hora y C representa la velocidad espacial del gas en litros de gas por litro de catalizador por hora a la presión reinan-
15 te, y porque la velocidad espacial del gas a temperaturas superiores a 150°C es al menos de 5 litros de gas por litro de catalizador por hora a la presión reinante.

La velocidad de calentamiento B en °C por hora se determina dividiendo la diferencia entre la temperatura fi-
20 nial e inicial por el tiempo que ha transcurrido entre el co- mienzo del calentamiento y la consecución de la temperatura final y convirtiendo el valor encontrado en °C por hora. En general, se permitirá que la temperatura aumente gradualmente con el tiempo.

Durante el calentamiento la velocidad espacial C
25 del gas puede estar sometida a cambio y aumento por ejemplo



413933

desde 20 a 40 litros por litro de catalizador por hora a la presión reinante. En dicha fórmula la velocidad espacial media debe ser entonces insertada para C: ésta se determina dividiendo el volumen de gas total (en litros por litro de catalizador bajo las condiciones reinantes) que ha pasado a través del catalizador durante el período comprendido entre el comienzo del aumento de temperatura y la consecución de la temperatura final por este período de tiempo expresado en horas. La velocidad espacial del gas a temperaturas superiores de 150°C no es una velocidad media sino una velocidad medida en cualquier momento. Naturalmente esta velocidad puede ser baja durante períodos de tiempo muy cortos (por ejemplo como resultado de interrupciones o similares) sin que ésto sea considerado una desviación del procedimiento de acuerdo con el invento.

Generalmente el catalizador que ha de ser activado contendrá considerablemente menos del 5% en peso de agua, por ejemplo menos del 2% en peso.

La hidratación hasta un contenido de agua en el catalizador de más del 5% en peso puede ser efectuada de cualquier manera deseada, por ejemplo poniendo en contacto el catalizador que tiene un contenido de agua de menos de 5% en peso con un gas que contiene agua tal como aire húmedo. El gas húmedo es hecho pasar muy adecuadamente a través del catalizador que se encuentra presente en un reactor en forma



413933

de partículas configuradas. La hidratación se efectúa generalmente entre la temperatura ambiente y 150°C. El catalizador absorbe agua del gas húmedo y el contacto con el gas húmedo se interrumpe cuando ha sido absorbida suficiente
5 agua.

Humectando una gran cantidad de catalizador con gas húmedo es difícil controlar el procedimiento de hidratación de tal modo que el catalizador obtiene uniformemente un contenido de agua que está comprendido entre 5 y 10%
10 en peso. Por consiguiente, se prefiere hidratar el catalizador hasta un contenido de agua de más del 10% en peso, que es mucho más fácil de controlar. Preferiblemente el contenido de agua del catalizador hidratado es entre 10 y 20% en peso. La hidratación hasta valores superiores al 20% en peso es muy aceptable pero en tal caso se requiere en la etapa de deshidratación o bien una velocidad de calentamiento
15 baja o bien una velocidad espacial elevada o ambas cosas a la vez con el fin de mantener el valor $\frac{A \times B}{C}$ por debajo de 90.

20 Parte del agua presente en el catalizador hidratado se elimina subsiguientemente del mismo. Esto se efectúa muy convenientemente con un gas seco (es decir un gas completa o sustancialmente completamente anhidro).

25 El hidrógeno o los gases que contienen hidrógeno son muy adecuados, por ejemplo mezclas de hidrógeno e hi-



413933

drocarburos que han llegado a ser disponibles en la refo-
rmación catalítica de fracciones de petróleo. Para la elimi-
nación de agua del catalizador hidratado, naturalmente, tam-
bién se puede hacer uso de gases que han de ser isomeriza-
5 dos con ayuda del catalizador.

El gas empleado para eliminar el agua es pasado
muy adecuadamente a través del catalizador hidratado, sien-
do la temperatura elevada lentamente (por ejemplo durante
al menos una hora) desde la temperatura ambiente hasta la
10 temperatura deseada (por ejemplo entre 250°C y 270°C), y el
catalizador se mantiene preferiblemente a esta temperatura
durante algún tiempo, por ejemplo durante 1 a 3 horas, mien-
tras que dicho gas continúa pasando sobre él.

La isomerización de hidrocarburos alifáticos, que
15 desde luego deben contener al menos 4 átomos de carbono, se
efectúa generalmente en presencia de hidrógeno a temperatu-
ras comprendidas entre 200°C y 300°C. La presión parcial
de hidrógeno puede variar entre 3 y 70 Kg/cm², y más prefe-
riblemente entre 5 y 50 Kg/cm². La velocidad espacial puede
20 estar comprendida entre 0,5 y 10 litros de alimentación de
hidrocarburo líquido por litro de catalizador por hora y
el suministro de gas entre 50 y 2.500 litros de hidrógeno
por kilo de alimentación. La proporción molar hidrógeno/ali-
mentación puede variar entre límites amplios y normalmente
25 está comprendida entre 0,5:1 y 10:1. Preferiblemente se em-



413933

plean velocidades espaciales de 1 a 3 litros de alimentación de hidrocarburo/litro de catalizador/hora y una proporción molar de hidrógeno/alimentación de 1:1 a 3:1.

5 La alimentación empleada puede ser hidrocarburos puros tales como pentanos o mezclas técnicas que contienen hidrocarburos que tienen por ejemplo 4-6 átomos de carbono, tales como fracciones de cabeza que han llegado a estar disponibles en la destilación de petróleo. La alimentación puede también contener hidrocarburos olefínicamente insaturados que pueden participar en el procedimiento de isomerización. La presencia de pequeñas cantidades de compuestos aromáticos (por ejemplo benceno) y compuestos sulfurados no tiene efecto adverso sobre la reacción de isomerización ni sobre la vida del catalizador.

15 En el caso de una mezcla de parafinas rectas y ramificadas, por ejemplo fracciones de cabeza, de las cuales las parafinas rectas han de ser convertidas en parafinas ramificadas por isomerización, las parafinas ramificadas pueden, si se desea, ser eliminadas completa o parcialmente de la mezcla, antes de que ésta sea sometida al procedimiento de isomerización. Esto puede efectuarse muy adecuadamente con ayuda de tamices moleculares o mediante destilación.

25 Naturalmente, las parafinas que tienen cadenas rectas (por ejemplo el n-pentano), se encontrarán todavía pre-



413933

5 sentes en el producto obtenido después de la isomerización. Estas se separan ventajosamente de las parafinas ramificadas, por ejemplo por destilación o con ayuda de tamices moleculares, y subsiguientemente son sometidas de nuevo al procedimiento de isomerización, preferiblemente añadiendo estas parafinas no ramificadas a alimentación de nueva aportación.

10 También es posible añadir el producto obtenido después de la isomerización a la mezcla original de parafinas rectas y ramificadas para eliminar de la mezcla resultante la totalidad o una parte de las parafinas ramificadas (por ejemplo por destilación o con ayuda de tamices moleculares) y someter la porción restante de la última mezcla al procedimiento de isomerización con ayuda del catalizador activado de acuerdo con el invento.

15 EJEMPLO I

Preparación de catalizador de Pt/H-mordenita en forma de extruidos. Etapa A

20 Polvo de mordenita de sodio (polvo de Zeolong de sodio de Norton Company) se suspendió en una solución de ácido clorhídrico 2-molar (10 l/Kg de Na-mordenita) y la suspensión se calentó a 100°C durante una hora. El material sólido se separó por filtración y se lavó con agua desionizada (5 l/Kg de Na-mordenita). Subsiguientemente fue percolado a través de un lecho del material sólido una solución



413933

2 molar de NH_4NO_3 en agua hasta que difícilmente pudo detectarse sodio en el efluente.

Etapa B

5 El material obtenido en la etapa A se lavó con agua desionizada y se secó en aire a 100°C . El material seco se añadió con agitación a agua desionizada (5 litros de agua/Kg de Na-mordenita original). Una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ en agua se añadió a la suspensión (3,5 g de Pt/Kg de H-mordenita) después de lo cual la suspensión fue
10 agitada durante otra hora. Después de filtración el material sólido fue lavado con agua desionizada, secado en aire a 120°C y, después de mezclarlo con 20% en peso de un aglutinante de alúmina y adición de agua, se transformó por amasado en una sustancia pastosa que fue extruida en forma
15 de extruidos que tenían un diámetro de aproximadamente 1,5 mm.

Etapa C

El material obtenido en la etapa B se secó en aire a 120°C . El material seco se calentó subsiguientemente en
20 una corriente de aire seco a 350°C y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. La temperatura se elevó luego gradualmente a 500°C y se mantuvo en este valor durante varias horas mientras que se hacía pasar una corriente de aire seco a través de la masa de extruidos. El material se enfrió
25 subsiguientemente a la temperatura ambiente en la corriente



413933

de aire seco.

EJEMPLO II

Un catalizador preparado como se ha descrito en el Ejemplo I se dividió en dos porciones. Una de las porciones se dejó que adsorbiera agua al ser puesta en contacto con aire ambiente húmedo. El contenido de agua (A) del catalizador humectado era 14,4% en peso (= pérdida de peso cuando se calcina a 900°C). Este catalizador humectado se ensayó subsiguientemente para la isomerización de una fracción desulfurada C₅/C₆ ("fracción de cabeza") obtenida por destilación de un petróleo crudo de Oriente Medio. La alimentación de "fracción de cabeza" contenía 37,7% en peso de iso + pentano normal y menos de 1 ppm peso/peso de azufre. La proporción en peso C₅/C₆ era 0,60. La proporción de isopentano/parafinas de C₅ era 36,1% y la proporción 2,2-dimetil-butano/parafinas de C₆ era 0,7%. El índice de octano de investigación (research) de la "fracción de cabeza" exenta de plomo (RON-O) era 64,3.

Después de que el reactor había sido llenado con el catalizador, éste se calentó gradualmente durante un período de 1 hora y media desde la temperatura ambiente hasta 260°C (con igualación de la velocidad de calentamiento (B) de 160°C/hora) mientras que se hicieron pasar 560 Nl⁻¹.h⁻¹ de hidrógeno a una presión de 30 Kg/cm² (una media de 28 litros de gas/litro de catalizador a la presión y temperatura



19

413933

reinantes (C)). Mientras se mantenía dicha corriente de hidrógeno, la temperatura se dejó fija en 260°C durante 2 horas y media. Las medidas del contenido de agua efectuadas durante el ensayo mostraron que las etapas previas habían reducido el contenido de agua del catalizador hasta 3% en peso. La alimentación se bombeó subsiguientemente y se efectuó la isomerización bajo las condiciones siguientes:

5

10

15

20

- temperatura 260°C
- presión 30 Kg/cm²
- Velocidad espacial 1 Kg de fracción de cabeza/Kg de catalizador/h
- Proporción molar H₂/fracción de cabeza 2,5
- H₂O en el gas 200 ppm vol/vol

La otra porción del catalizador sin modificar, es decir con un contenido de agua de 3% en peso (= pérdida de peso cuando se calcina a 900°C, indicada por LOI 900°C), fue también ensayada para la isomerización de la fracción de cabeza C₅/C₆ bajo idénticas condiciones que el catalizador humectado. Los resultados de los dos experimentos se dan en la tabla siguiente.





413933

Experimento	2A	2B
humectación	sin humectar	humectado
LOI 900°C, % en peso	3	14,4
5 Rendimientos de C ₅ y superiores, % en peso	98,5	98,5
iso-C ₅ /parafinas de C ₅ , %	59,6	65,5
2,2-DMB/parafinas de C ₆ , %	16,1	17,8
10 Número de octano de C ₅ y superiores, RON-0	76,7	78,7
$\frac{A \times B}{C}$	-	82

15 Puede verse de la tabla anterior que la humectación en aire hasta un contenido de agua de 14,4% en peso y la deshidratación hasta 3% en peso bajo las condiciones de acuerdo con el invento dan resultados considerablemente mejores que los obtenidos con los catalizadores no humectados.

20 EJEMPLO IIA

Este ejemplo muestra que humectando hasta un contenido de agua inferior al 5% en peso y con deshidratación subsiguiente no se llega a un catalizador que tenga una actividad de isomerización suficiente.

25 Un catalizador preparado como se ha descrito en el



413933

Ejemplo I, que contenía 2,0% en peso de agua (L.O.I 900°C) se dividió en tres porciones. Una de las porciones se ensayó como tal en cuanto a su actividad de isomerización. La segunda porción se permitió que absorbiera 1,1% en peso de agua exponiéndola a aire húmedo a temperatura ambiente, dando como resultado un contenido de agua (A) del catalizador humectado del 3,1% en peso. La tercera porción se expuso a aire húmedo a temperatura ambiente hasta que hubo absorbido 5,0% en peso de agua, resultando por lo tanto un contenido de agua (a) del catalizador humectado de 7,0% en peso.

La muestra de catalizador no humectado y las muestras de catalizador humectado se ensayaron para la isomerización de una fracción desulfurada C_5/C_6 ("fracción de cabeza") obtenida por destilación de un petróleo crudo de Oriente Medio. Esta alimentación de "fracción de cabeza", las condiciones de puesta en marcha (deshidratación del catalizador) y las condiciones de isomerización fueron las mismas que en el Ejemplo II. Los resultados de los ensayos de isomerización se dan en la tabla siguiente.



413933

Experimento	2C	2D	2E
humectación	sin humectar	humectado	humectado
LOI 900°C en peso	2,0	3,1	7,0
5 Rendimientos de C ₅ y superiores, % en peso	98,1	95,1	97,6
iso-C ₅ /parafinas de C ₅ , %	60,2	60,2	65,7
10 2,2-DMB/parafinas de C ₆ , %	16,0	16,9	18,6
Indice de octano C ₅ y superiores, RON-0	76,6	76,9	78,5
$\frac{A \times B}{C}$	-	18	40
15			

Estos resultados muestran que la humectación del catalizador hasta un contenido de agua de 3,1% en peso seguida por la deshidratación no conduce a una mejora significativa del comportamiento del catalizador, mientras que la humectación hasta un contenido de agua de 7,1% en peso de acuerdo con el invento conduce a resultados considerablemente mejores.

EJEMPLO III

25 Un catalizador similar al empleado en el Ejemplo



413933

II se dividió en varias porciones. Estas porciones se trataron como sigue:

5 La porción A, sin modificar, se ensayó como tal en cuanto a actividad de isomerización. Esta muestra contenía 1,8% en peso de agua (= pérdida de peso cuando se calienta a 900°C).

10 A la porción B se le permitió adsorber agua a 70°C durante 5 horas mientras estaba pasando a su través nitrógeno húmedo (75% de humedad relativa a 70°C). El agua adsorbida era 11,7% en peso de modo que el contenido de agua del catalizador humectado era 13,5% en peso.

La porción C fue humectada hasta un contenido de agua de 14,3% en peso haciendo pasar a su través nitrógeno húmedo (75% de humedad relativa a 70°C) a 70°C.

15 Por paso a su través de aire húmedo (75% de humedad relativa a 70°C) la porción D fue humectada hasta un contenido de agua de 12,0% en peso a 70°C.

20 Las porciones anteriores de catalizador fueron introducidas separadamente en un reactor y se calentaron gradualmente durante un periodo de 1,5 horas desde la temperatura ambiente hasta 260°C (velocidad de calentamiento 160°C/h.(B)) mientras que se hacía pasar a su través 500 lN.l⁻¹.h⁻¹ (una media de 32 litros de gas/litro de catalizador/h a la presión y temperatura reinantes (C)).
25 Mientras que se mantenía dicha corriente de hidrógeno, la



413933

temperatura se mantuvo a 260°C durante 2,5 horas, con lo cual el contenido de agua del catalizador se redujo hasta 2-3% en peso. Luego fue bombeada una alimentación que consistía en una fracción C₅/C₆ desulfurada ("fracción de cabeza") obtenida por destilación de un petróleo crudo de Oriente Medio. Esta alimentación contenía 45,6% en peso de iso + C₅ normal y 0,7 ppm peso/peso de azufre. La proporción en peso C₅/C₆ era 0,85.

La proporción de iso-C₅/parafinas de C₆ era 37,7%, la proporción de 2,2-dimetilbutano/parafinas de C₆ era 0,8%. El índice de octano de investigación (research) de la fracción de cabeza exenta de plomo (RON-O) era 67,9.

La isomerización se efectuó bajo las condiciones siguientes:

15	temperatura	260°C
	presión	24 Kg/cm ²
	velocidad espacial	1 Kg de fracción de cabeza/Kg de catalizador/h
20	proporción molar H ₂ /fracción de cabeza	2,5
	H ₂ O en el gas	200 ppm vol./vol.

Los resultados se resumen en la tabla siguiente:



413933

Experimento	3A	3B	3C	3D	
humectación	sin humec tar	humecta do en N ₂	humecta do en H ₂	humecta do en aire	
5	LOI 900°C, % en peso (A)	1,8	13,5	14,3	12,0
	Rendimiento de C ₅ y superior, % en peso	97,2	97,7	97,1	97,4
10	iso-C ₅ /parafinas de C ₅ , %	60,4	64,6	66,5	66,0
	2,2-DMB/parafinas de C ₆ , %	15,2	19,0	19,9	19,7
15	Indice de octano de C ₅ y superiores, RON-0	78,0	79,7	79,9	79,8
	$\frac{A \times B}{C}$	-	68	72	60

20 Puede verse de la tabla anterior que por humecta
ción hasta un contenido de agua de 12-14,3% en peso segui-
da por deshidratación hasta 2-3% en peso, bajo condiciones
especificadas, se obtienen resultados considerablemente me-
jores que con un catalizador no humectado. Existe poca dife-
25 rencia si la humectación se efectúa en nitrógeno, hidrógeno



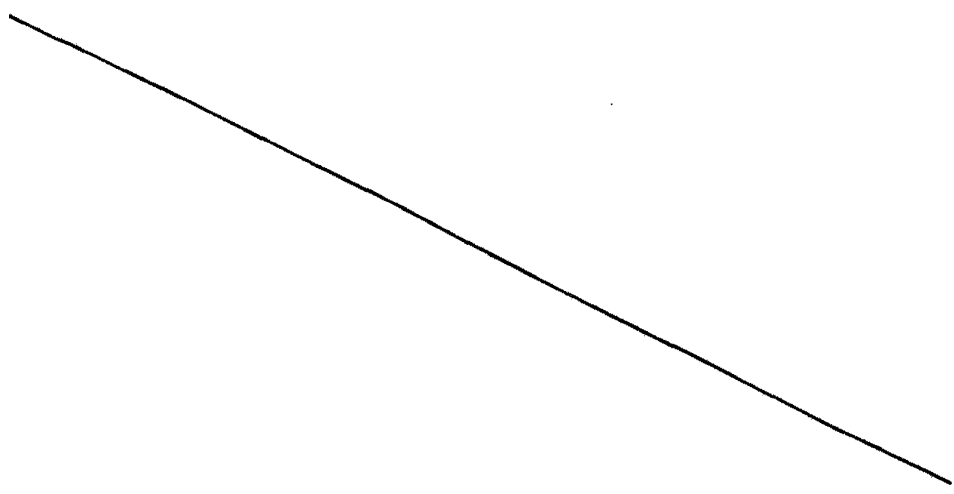
413933

o aire.

EJEMPLO IV

Porciones del mismo catalizador que el utilizado en el Ejemplo III se humectaron a 70°C a diversos contenidos de agua haciendo pasar a su través nitrógeno húmedo (75% de humedad relativa a 70°C). Las muestras humectadas se deshidrataron subsiguientemente hasta un contenido residual de agua de 2-3% en peso de la manera descrita en el Ejemplo III y luego se ensayaron para la isomerización de fracción de cabeza C₅/C₆. La alimentación empleada y las condiciones de isomerización fueron iguales que las aplicadas en el Ejemplo III.

Los resultados se dan en la tabla siguiente. A título de comparación los resultados obtenidos con un catalizador no humectado también se incluyen en la tabla.





413933

Ensayo	3A	4A	4B	4C	4D	4E
LOI 900°C, % en peso (A) no humec tado	1,8	5,6	13,5	15,8	19,1	22,3
5 Rendimiento de C ₅ y supe riores, % en peso	97,2	97,5	97,7	97,3	98,3	98,7
10 iso-C ₅ /parafi nas de C ₅ , %	60,4	68,0	64,6	65,2	60,8	53,6
2,2-DMB/parafi nas de C ₆ , %	15,2	19,0	19,0	19,1	17,2	12,3
15 Índice de octa no C ₅ y supe riores, RON-0	78,0	80,4	79,7	79,7	78,5	76,7
$\frac{A \times B}{C}$	-	28	68	79	96	112

20 Puede verse de los resultados que por humectación del catalizador hasta un contenido de agua de entre 5 y 16% en peso, seguida por deshidratación por calentamiento hasta 260°C a una velocidad de 160°C/h mientras se hacía pasar a través una media de 32 litros de H₂/litro de catalizador/h se obtuvieron propiedades de isomerización considerablemen
25 te mejoradas. Cuando se humectó por encima de aproximadamen



413933

te 16% en peso, esta mejora disminuía a medida que el contenido de agua era aumentado y la humectación hasta el 22,3% en peso seguida por la deshidratación bajo las condiciones que se usaron no proporcionaba incluso ninguna
5 ventaja sobre el catalizador no humectado. En las presentes circunstancias, es decir velocidad espacial (C) del gas (32 litros/litro de catalizador/h) y el aumento de temperatura por hora (B) (160°C), el producto $\frac{A \times B}{C} = 90$ a un porcentaje de humectación (A) de 18%, en otras palabras, a un
10 porcentaje de humectación mayor de 18% el procedimiento en cuestión no está de acuerdo con el invento porque en estos casos (19,1% y 22,3%), el valor $\frac{A \times B}{C}$ alcanza un valor mayor de 90. Los deficientes resultados obtenidos con el catalizador del ensayo 4E no pueden ser atribuidos a la
15 insuficiente deshidratación del catalizador altamente humectado. Las medidas del contenido de agua mostraron que después de la etapa de deshidratación el contenido de agua residual era 2,5% en peso. Incluso cuando el ensayo de isomerización fue continuado a 260°C durante un tiempo prolongado no se
20 observó mejora alguna en las propiedades de isomerización.

EJEMPLO V

Porciones del mismo catalizador que el empleado en los ejemplos III y IV fueron humectadas a 70°C en nitrógeno húmedo (75% de humedad relativa a 70°C) hasta un
25 contenido de agua de 13,4 y 16,2% en peso. Las muestras fueron

9 JUN



413933

calentadas en H_2 estancado hasta $260^\circ C$ (velocidad de calentamiento $160^\circ C/h$) a 24 atm, mantenidas en H_2 estancado y a $260^\circ C$ durante 1,5 horas, siendo pasado subsiguientemente hidrógeno (500 lN/litro de catalizador/h = $41 \text{ l.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ de $260^\circ C$ y 24 atm.) hasta $260^\circ C$ hasta que el contenido de agua residual era 2-3% en peso. Los catalizadores fueron ensayados subsiguientemente en cuanto a la isomerización de fracción de cabeza C_5/C_6 . La alimentación y las condiciones de isomerización empleadas fueron las mismas que en el Ejemplo III.

Los resultados se resumen en la tabla siguiente. Para comparación los resultados obtenidos con el catalizador no humectado de los experimentos 4B del Ejemplo IV han sido también incluidos en la tabla.



413933

Experimento	3A	4B	5A	5B
LOI 900°C, % en peso	1,8 no hu mectado	13,5	13,4	16,2
5 Velocidad del gas durante el calentamiento, l.l ⁻¹ .h ⁻¹	22-41	22-41	0	0
Rendimiento de C ₅ y superiores, % en peso	97,2	97,7	99,2	99,4
10 iso-C ₅ /parafinas de C ₅ , %	60,4	64,6	48,1	46,2
2,2-DMB/parafinas de C ₆ , %	15,2	19,0	10,0	9,6
15 Índice de octano de C ₆ y superiores, RON-O	78,0	79,7	74,3	74,1
$\frac{A \times B}{C}$	-	68	-	-

20 Los ejemplos muestran que la humectación seguida por deshidratación solamente es ventajosa si la deshidratación se efectúa bajo las circunstancias apropiadas. Si la velocidad de circulación durante el calentamiento entre 20°C y 260°C es insuficiente, se obtienen resultados completamente opuestos.

25



413933

Ejemplo VI

Una porción del mismo catalizador que el empleado en los ejemplos III-IV se humectó a 70°C en una corriente de nitrógeno húmedo (75% de humedad relativa a 70°C) hasta que el contenido de agua era 21,1. El catalizador humectado fue subsiguientemente deshidratado parcialmente haciéndolo pasar a través de nitrógeno seco ($250 \text{ lN.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$) a 70°C y 1 atm hasta que el contenido de agua había descendido hasta 13,1% en peso. El contenido de agua fue reducido luego adicionalmente hasta 2,5% en peso del mismo modo que el descrito en el ejemplo III. El catalizador fue ensayado subsiguientemente para la isomerización de fracción de cabeza C_5/C_6 bajo las condiciones especificadas en el Ejemplo III. En este experimento $A= 13,1$; $B= 160$; $C=32$.

Los resultados de este experimento, designados como experimento 6A, se dan en la tabla siguiente. A título de comparación esta tabla incluye también los resultados que se obtuvieron con el catalizador no humectado (Ejemplo III, ensayo 3A) y con un catalizador humectado hasta un contenido de agua aproximadamente igual pero deshidratado de la manera de los Ejemplos III y IV, es decir sin la etapa de deshidratación parcial a 70°C (Ejemplo IV, experimento 4E).



413933

Experimento	3A	6A	4E
LOI 900°C, % en peso no humectado	1,8	21,1	22,3
5 rendimiento de C ₅ y superiores, % en peso	97,2	97,5	98,7
iso-C ₅ /parafinas de C ₅ , %	60,4	65,6	53,6
2,2-DMB/parafinas de C ₆ , %	15,2	19,6	12,3
10 Índice de octano de C ₅ y superiores, RON-O	78,0	79,8	76,7
$\frac{A \times B}{C}$	-	66	112

15

Puede verse de la tabla que la humectación hasta un contenido de agua elevado como tal no es perjudicial, con la condición de que la deshidratación se efectúe bajo las condiciones adecuadas.

20

EJEMPLO VII

En este ejemplo se examinó adicionalmente el efecto de las condiciones de deshidratación sobre catalizadores que habían sido humectados hasta un contenido de agua elevado.

25

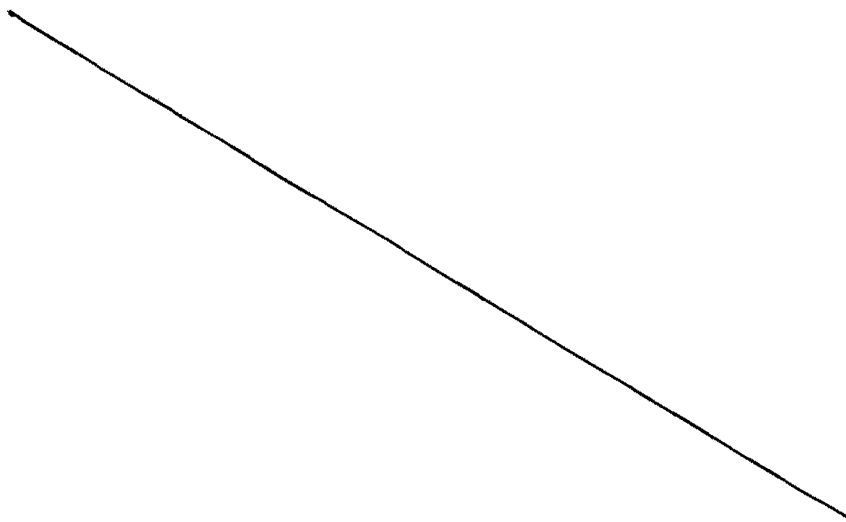
Porciones del mismo catalizador que el empleado



413933

en los Ejemplos III-VI fueron humectadas hasta 70°C en una corriente de nitrógeno húmedo (humedad relativa 75% a 70°C) hasta que había sido adsorbido aproximadamente 20% en peso de agua. Las muestras de catalizador humectadas fueron deshidratadas en condiciones variables hasta un contenido de agua de 2-3% en peso y ensayadas en cuanto a la isomerización de fracción de cabeza C_5/C_6 . La alimentación empleada y las condiciones de isomerización fueron las mismas que en el Ejemplo III.

10 Las condiciones de deshidratación y los resultados del ensayo de isomerización se dan en la tabla siguiente. También se incluyen en esta tabla, a título de comparación, los resultados obtenidos con el catalizador no humectado (Ejemplo III, Experimento 3A).





413933

Experimento	3A	7B	7C	7D
LOI 900°C, % en peso (A)	1,8 (no hu- mectado)	22,3	21,3	21,3
5 <u>Condiciones de hidrata- ción/puesta en marcha</u>				
presión, atm	24	24	24	1
caudal de hidrógeno, 1N.l ⁻¹ .h ⁻¹	500	500	500	500
10 caudal de hidrógeno, 1.l ⁻¹ .h ⁻¹ (media, C) (de la presión relativa y la temperatura)	32	32	32	760
15 velocidad de calentamien- to en el margen de 20-260°C, °C/h (B)	160	160	15	160
tiempo requerido a 260°C antes de la puesta en marcha de la isomeri- zación, h	2 1/2	2 1/2	2 1/2	2 1/2
20 rendimiento de C ₅ y supe- riores, % en peso	97,2	98,7	97,3	97,3
iso-C ₅ /parafinas de C ₅ , %	60,4	53,6	64,6	62,5
2,2-DMB/parafinas de C ₆ , %	15,2	12,3	18,1	16,8
25 índice de octano de C ₅ y superiores, RON-O ₅	78,0	76,7	79,5	78,7
$\frac{A \times B}{C}$	-	112	10	4,5

-9 JUN



413933

Los resultados anteriores muestran que la hidratación hasta un contenido de agua de aproximadamente 21% en peso, seguida por deshidratación es solamente ventajosa si la velocidad de calentamiento es suficientemente baja y/o se hace pasar suficiente gas a través de la muestra durante la deshidratación (experimentos 7C y 7D).

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 25 de Abril de 1.972, bajo el Nº 72 055 64, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

15

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Un procedimiento para la activación de catalizadores que son adecuados para la isomerización de hidrocarburos saturados alifáticos de C_4-C_6 a temperaturas comprendidas entre 200°C y 300°C y que comprenden uno o más metales del grupo del platino soportados sobre una H-mordenti ta, caracterizado porque un catalizador con un contenido má

25

- 33 -

2.6.73



413933

ximo de 5% en peso de agua se hidrata a una temperatura de no más de 150°C hasta un contenido de agua de más de 5% en peso y subsiguientemente se deshidrata a temperaturas inferiores a 300°C hasta un contenido de agua de 2-3% en peso, mientras que se hace pasar a su través un gas y se eleva la temperatura bajo condiciones tales que $\frac{A \times B}{C} < 90$ en donde A representa el porcentaje en peso del agua antes de que se eleve la temperatura, B representa la velocidad de calentamiento en °C/h y C representa la velocidad espacial del gas en litros de gas/litro de catalizador/h a la presión reinante y porque la velocidad espacial del gas a temperaturas superiores a 150°C es al menos 5 litros de gas/litro de catalizador/h a la presión reinante.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador contiene menos de 2% en peso de agua antes de la activación.

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el catalizador se hidrata hasta un contenido de agua de entre 10 y 20% en peso.

4ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque la hidratación se efectúa con ayuda de un gas que contiene agua.

5ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la hidratación se efectúa entre la temperatura ambiente y 100°C.





1973

413933

6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la deshidratación se efectúa con ayuda de hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno.

5 7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la deshidratación se efectúa haciendo pasar el gas empleado para separar el agua a través del catalizador hidratado mientras que se eleva la temperatura en al menos 1 hora desde la temperatura ambiente hasta temperaturas comprendidas entre 10 250°C y 270°C y mientras dicho gas continúa pasando sobre el catalizador mantenido a esta temperatura.

8ª.- Un procedimiento para la activación de catalizadores.

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

- 9 JUN 1973
Alberto de Elzaburu
Per Pocat

2.6.73
AMC/