



P.- 56.875

Case 1566

Int. Cl.:	C10G

MEMORIA DESCRIPTIVA

424197

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect
Roads, Des Plaines, Illinois 60016,
Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO MEJORADO QUE CONSUME HIDROGENO PARA
PRODUCIR GAS DE PETROLEO LICUADO"

(Clase Internacional C10g)



P. 56.875

Case 1566

5 El invento que constituye la base de la
presente solicitud se refiere a un procedimiento que con-
sume hidrógeno para producir de manera selectiva gas de
petróleo licuado (GPL) a partir de una materia prima
de carga hidrocarbonada que hierve por debajo de 316°C.
Comunmente se emplean procedimientos de hidrocraqueo
10 para la conversión de hidrocarburos más pesados en pro-
ductos saturados de menor punto de ebullición. Los pro-
cedimientos de hidrocraqueo de gas de petróleo licua-
do económicamente satisfactorios deben ser selectivos
con el fin de evitar la descomposición de hidrocarburos
15 normalmente líquidos en hidrocarburos gaseosos indesea-
bles, tales como metano y etano, al tiempo que se man-
tenga una alta actividad durante extensos períodos de
tiempo. El presente invento utiliza un cuerpo compues-
to catalítico que comprende un componente de metal del
20 Grupo VIII combinado con un soporte que contiene alú-
mina y partículas de mordenita finamente divididas.

Catalizadores sólidos que tienen una
propensión a acelerar las llamadas reacciones catali-
zadas por ácido son utilizados ampliamente hoy día en
25 procedimientos de hidrocraqueo. En muchas aplicacio-



nes estos catalizadores son utilizados para acelerar por sí mismos las reacciones que se cree que se desarrollan por intermedio del ión carbonio. En otras aplicaciones es-
tos catalizadores ácidos son combinados con un componente metálico de hidrogenación-deshidrogenación para formar un catalizador de función doble que tiene a la vez una función de craqueo y una función de hidrogenación-deshidrogenación. En este último caso se cree generalmente que la función de craqueo está asociada con un material que actúa de modo ácido del tipo de óxido refractario adsorbente y poroso, que es típicamente utilizado como el soporte o vehículo para un componente de metal pesado tal como los metales o compuestos de metales del Grupo VI o del Grupo VIII de la Tabla Periódica a los que se atribuye de modo general la función de hidrogenación-deshidrogenación.

Con el fin de efectuar un procedimiento de hidrocraqueo aceptable y factible económicamente, la técnica anterior propone combinar aluminosilicatos cristalinos con un material de alúmina para producir un catalizador que tiene una función ácida que es sustancialmente mayor que la suma de la acidez con que contribuye la alúmina por sí sola y de la acidez con que contribuye el aluminosilicato cristalino por sí sólo.

El objeto principal del presente inven-



to es proporcionar una mejora en el procedimiento para producir selectivamente gas de petróleo licuado a partir de una materia prima de carga hidrocarbonada que hierve por debajo de 316°C. Tal como se indica en lo que sigue mediante un ejemplo específico, la mejora consiste en el carácter químico de los cuerpos compuestos catalíticos que se pueden utilizar en la zona de reacción catalítica. La utilización de la mejora del presente invento da como resultado un procedimiento que exhibe una actividad acrecentada sin sacrificar la selectividad del catalizador para producir gas de petróleo licuado. Un objeto relacionado es, por lo tanto, crear un procedimiento que funciona de manera económica durante un extenso período de tiempo como resultado de la eficacia acrecentada que se obtiene mediante la utilización del cuerpo compuesto catalítico mejorado.

Por lo tanto, en una forma de realización amplia, el presente invento se refiere a una mejora en un procedimiento que consume hidrógeno para producir selectivamente gas de petróleo licuado a partir de una materia prima de carga hidrocarbonada que hierve por debajo de aproximadamente 316°C, poner en contacto dicha materia prima de carga e hidrógeno con un catalizador que comprende un componente metálico del Grupo VIII y combinado con un material de soporte de alúmina que contiene



ne una distribución uniforme de partículas de mordenita finamente divididas, en condiciones de hidrocraqueo que incluyen una presión de aproximadamente 21,4 a 124 atmósferas, una temperatura de aproximadamente 316 a 454°C, una VEHL⁽⁺⁾ de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas⁻¹ y una velocidad de circulación de hidrógeno de aproximadamente 890 a 2.670 volúmenes de H₂ a 15°C y 1 atmósfera, por volumen de petróleo a 15°C, en volumen/volumen, basado en la materia prima de carga de nueva aportación, el cual catalizador es preparado mezclando dicha mordenita con un sol de halogenuro de aluminio, gelificando la mezcla resultante, luego calcinando la mezcla gelificada, en donde la mejora comprende el hecho de que dicho material de soporte de alúmina contiene de aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso de mordenita.

(+) VEHL = velocidad espacial horaria de líquido =
$$= \frac{\text{m}^3/\text{hora de líquido a } 15^\circ\text{C}}{\text{m}^3 \text{ de catalizador}}$$

En la forma de realización precedente se observará que la mejora en el hidrocraqueo de hidrocarburos para la producción de gas de petróleo licuado, comprendida por el presente invento, se dirige específicamente a la composición del cuerpo compuesto catalítico.

Hasta ahora se creía, y la técnica anterior así lo indica, que sólo se requería un porcentaje de mordenita



relativamente pequeño para acrecentar las características de hidrocraqueo de un material de soporte de alúmina. Si bien puede esperarse que un técnico en la materia intentaría ajustar composiciones de catalizador y porcentajes de componente con el deseo de encontrar un catalizador mejorado, dicho técnico no sería capaz de predecir con exactitud una correlación compleja entre una composición catalítica y su actividad para hidrocraqueo meramente haciendo variar los porcentajes de componentes de catalizador a menos que se hubieran realizado extensos trabajos experimentales. Los solicitantes no sólo han encontrado que la actividad para hidrocraqueo de una mordenita que contiene catalizador de alúmina puede ser aumentada sustancialmente mediante acrecentamiento del contenido de mordenita, sino también que el grado de actividad no mantiene una relación lineal con la cantidad de mordenita en el catalizador. En estas circunstancias, un catalizador de alúmina que contiene un estrecho margen de porcentajes de mordenita exhibe una actividad para hidrocraqueo desusadamente elevada, que es completamente inesperada.

El carácter crítico de la concentración de mordenita dentro del material de soporte empleado en la preparación del cuerpo compuesto catalítico está ilustrado en la figura 1 aneja. Los datos utilizados para for



mular la figura 1 se obtuvieron de acuerdo con el ejemplo específico que se indica seguidamente. No obstante, dicho de modo breve, con referencia a la figura 1, los puntos de datos 1, 2, 3 y 4, por medio de los cuales se ha trazado la curva 5 se obtuvieron sometiendo a tratamiento una nafta en condiciones de conversión constantes, haciendo variar sólo la composición del material de soporte empleado para preparar los cuerpos compuestos catalíticos. Tal como se ha indicado, el material de vehículo era, en todos los casos, un cuerpo compuesto a base de mordenita y alúmina y cada material de vehículo, después de la formación del mismo, era impregnado para dar al catalizador terminado una concentración de platino de 0,75 % en peso. Se observará que un catalizador de alúmina que contiene aproximadamente 25% en peso de mordenita exhibe una actividad extremadamente buena requiriendo una temperatura de reacción relativamente baja para lograr la conversión deseada. El carácter crítico ligado con el margen de composición de mordenita de desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 30% en peso es averiguado con facilidad por el carácter de la curva, en que una concentración de mordenita menor de 20% o mayor de 30% produce un cuerpo compuesto catalítico que exhibe actividad inferior y por lo tanto no es bien apropiado para la producción de gas de petróleo licuado a partir de hidrocarburos de pun-



to de ebullición más elevado.

El carácter de la curva en la figura 1 es desusado, y totalmente inesperado a la vista de las enseñanzas de la técnica anterior que se refieren a la composición del material de soporte utilizado en la preparación de cuerpos compuestos catalíticos apropiados para su utilización en la producción de gas de petróleo licuado. Claramente se ha mostrado que la actividad de hidro-
5 craqueo no es simplemente una cuestión de ajustar al azar la composición del material de soporte, sino que aparecen beneficios inesperados como resultado de utilizar un estrecho margen de porcentajes de mordenita en los cuerpos compuestos catalíticos.
10

Tal como se ha indicado en lo que antecede, el procedimiento del presente invento se dirige en particular a la transformación de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos que hierven por debajo de 316°C. Dado que ha de ser hecha máxima la producción de gas de petróleo licuado, materias primas de carga apropiadas incluirán "hidrocarburos del margen de ebullición de la gasolina", fracciones de queroseno y gasóleos ligeros que
15 hierven hasta una temperatura de aproximadamente 316°C. Estas materias primas de carga pueden ser aisladas por técnicas de transformación bien conocidas a partir de arena alquitranada, esquistos y carbón. Las corrientes
20
25



salientes de coquificadores, craqueadores térmicos, craquea
dores catalíticos de fluído, unidades de extracción con
disolventes, unidades para crudos, hidrocraqueadores, uni
dades para hidrodesulfuración, unidades reductoras de vis
5 cosidad y unidades de recuperación de vapor pueden suminis
trar también hidrocarburos para estas materias primas de
carga.

Dichas materias primas de carga pueden ser
tratadas con éxito incluso aunque estén presentes canti
dades muy pequeñas de azufre. No obstante, la materia pri
10 ma de alimentación hidrocarbonada a utilizar en el pre
sente invento es preferiblemente tratada con hidrógeno
con el fin de eliminar esencialmente cualquier cantidad
de azufre o de nitrógeno que pueda contener la alimenta
15 ción.

Tal como se ha indicado arriba, el cata
lizador del presente invento comprende un componente de
metal del Grupo VIII combinado con un soporte que contie
ne partículas de alúmina y de mordenita. Considerando en
20 primer término la alúmina utilizada en el presente in
vento se prefiere que la alúmina sea un material de ele
vada superficie específica adsorbente y poroso que po
sea una superficie específica de aproximadamente 25 a 500
o más metros cuadrados por gramo. Materiales de alúmina
25 apropiados son las alúminas cristalinas conocidas como



alúmina gamma, alúmina eta y alúmina theta, dando los mejores resultados la alúmina gamma.

Una característica esencial del presente invento es que el soporte de alúmina contiene partículas de mordenita finamente divididas. Tal como es bien sabido para los técnicos en la materia, la mordenita está compuesta de una estructura reticular interconectada tridimensionalmente de tetraedros de sílice y de alúmina. Los tetraedros están formados por cuatro átomos de oxígeno que rodean a un átomo de silicio o de aluminio, y el enlace básico entre los tetraedros se efectúa por medio de los átomos de oxígeno. Estos tetraedros están dispuestos en una estructura ordenada para formar cavidades o canales interconectados de tamaño uniforme mediante orificios o poros uniformes. La propiedad de la mordenita de intercambiar iones se debe a la naturaleza trivalente del aluminio que hace que los tetraedros de aluminio sean cargados de modo negativo y permite la asociación de cationes con ellos con el fin de mantener un equilibrio eléctrico en la estructura. La propiedad de la mordenita de ser un tamiz molecular se debe al tamaño uniforme de sus poros, los cuales poros pueden estar relacionados con el tamaño de las moléculas y ser utilizados para eliminar desde una mezcla de moléculas las moléculas que tienen un diámetro crítico menor o igual que

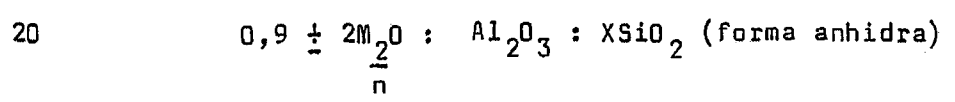


el diámetro de los orificios de entrada en los poros. Para los fines del presente invento se prefiere utilizar una mordenita que tenga orificios de entrada en los poros con un diámetro de sección transversal de aproximadamente 5 Angstroms y más preferiblemente entre aproximadamente 5 y 15 unidades Angstrom. Ordinariamente, la mordenita es preparada de modo sintético en la forma con metal alcalino, con un catión de metal alcalino asociado con cada tetraedro centrado de aluminio. El catión de metal alcalino puede después de ello intercambiar iones con cationes polivalentes tales como cationes de calcio, magnesio, berilio, de tierras raras, etc. Otro tratamiento de mordenita con metal alcalino implica el intercambio de iones con iones amonio seguido por tratamiento térmico, preferiblemente por encima de 149°C para convertir a la forma con hidrógeno. Cuando la mordenita contiene una elevada proporción molar de sílice a alúmina (por ejemplo superior a 5) el material puede ser convertido directamente en una forma ácida en un medio ácido apropiado.

Si bien en algunos casos la forma polivalente de la mordenita puede ser utilizada en el presente invento, se prefiere utilizar una forma con hidrógeno, tal como la forma con metal alcalino, que es convertible en la forma con hidrógeno en el curso del método de incorporación esencial que se describe más abajo.



La mordenita preferida para utilizarse en el presente invento es de las formas de hidrógeno y/o polivalente de mordenita preparada sintéticamente. En efecto, se ha encontrado que se obtienen los mejores resultados con una mordenita sintética que tiene un diámetro efectivo de poros de desde aproximadamente 4 a aproximadamente 6,6 unidades Angstrom y una proporción molar de sílice a alúmina de aproximadamente 9 a 12. Tal como es bien sabido para los técnicos en la materia, la mordenita difiere de otros aluminosilicatos cristalinos conocidos en que se cree que su estructura cristalina está constituida por cadenas de anillos de 5 miembros de tetraedros que aparentemente están dispuestos para formar un sistema paralelo de canales que tienen diámetros de aproximadamente 4 a 6,6 Angstroms interconectados por canales más pequeños que tienen un diámetro de aproximadamente 2,8 Angstroms. La mordenita está caracterizada por la siguiente fórmula:



en que M es un catión que equilibra las valencias eléctricas de los tetraedros, n es la valencia de M, y X es una constante que varía generalmente en cuanto a su va-



lor desde 9 a 11 y usualmente es de aproximadamente 10. Estas zeolitas sintéticas del tipo de mordenita están disponibles de un cierto número de orígenes, siendo uno de ellos la Norton Company de Worcester, Mass.

5 En lo que se refiere al método de incorporar las partículas de mordenita en el soporte de alúmina, una característica esencial del presente invento es que las partículas de mordenita son añadidas directamente a un sol de hidroxilhalogenuro de alúmina antes
10 de que el sol sea gelificado. Si bien en algunos casos puede ser satisfactorio un sol formado con flúor, bromo o yodo, se ha encontrado que los mejores resultados se obtienen con un hidroxilcloruro de aluminio formado disolviendo aluminio metálico sustancialmente puro en ácido
15 clorhídrico para dar como resultado un sol que tiene una proporción ponderal de aluminio a cloruro de alrededor de 1:1 hasta alrededor de 1,4:1. Adicionalmente, se prefiere que el sol tenga un pH de alrededor de 2 hasta alrededor de 5. Una ventaja de esta característica del presente invento es la facilidad relativa con
20 la que las partículas de mordenita pueden ser distribuidas uniformemente en el catalizador resultante. Sin embargo, la ventaja más importante es que el sol reacciona con la mordenita, provocando una cierta modificación
25 básica de su estructura que hace posible que el so



porte resultante tenga una aptitud desusada para catalizar reacciones que dependen del ión carbonio tales como hidrocraqueo a la forma de fragmentos C_3 y C_4 .

Correspondientemente, una característica esencial del presente invento es que el catalizador del mismo es producido por las siguientes operaciones: mezclar partículas de mordenita finamente divididas con un sol de hidroxilhalogenuro de aluminio para formar una mezcla de los mismos; gelificar la mezcla resultante para producir un hidrogel o partículas de un hidrogel; luego acabar de transformar el hidrogel en el catalizador por tratamientos normalizados de envejecimiento, lavado, secado y calcinación. Para los fines de presente invento el catalizador puede ser configurado a cualquier forma deseada tal como esferas, nódulos, píldoras, tortas, productos extruidos, polvos, gránulos, etc. Sin embargo, una forma particularmente preferida del catalizador es la esfera; y las esferas pueden ser producidas de modo continuo por el método bien conocido de gota de aceite que comprende formar un hidrosol de alúmina, preferiblemente mediante reacción de aluminio metálico con ácido clorhídrico, combinación del hidrosol con un agente de gelificación apropiado tal como hexametiléntetramina para formar una solución para goteo, e introducir gota a gota la mezcla resultante dentro de un baño de aceite



contener un componente de halógeno. Si bien la forma exacta de las condiciones químicas de la asociación del componente de halógeno con el soporte de alúmina no se conoce enteramente, en la técnica se acostumbra referirse al

5 componente de halógeno como si estuviese combinado con el soporte de alúmina, o con los otros ingredientes del catalizador. Este halógeno combinado puede ser flúor, cloro, yodo, bromo, o mezclas de los mismos. Entre éstos se prefieren el flúor, y particularmente el cloro, para

10 los fines del presente invento. Tal como arriba se ha indicado, un componente de halógeno es incorporado inherentemente en el catalizador durante la preparación del mismo. Si se desea, puede añadirse una cantidad adicional de halógeno al catalizador calcinado en forma de una

15 solución acuosa de un ácido tal como fluoruro de hidrógeno, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, etc. Además, una cantidad adicional del componente de halógeno puede ser combinada con el catalizador durante la impregnación de este último con el componente de metal

20 del Grupo VIII. En cualquier caso, el componente de halógeno puede ser combinado con el soporte en cantidades suficientes para dar como resultado un catalizador final que contiene de alrededor de 0,01 a alrededor de

25 alrededor de 1,5% en peso y preferiblemente alrededor de 0,1 a alrededor de 1,0 % en peso de halógeno calculado sobre una



base elemental.

Un componente esencial del catalizador es el componente de metal del Grupo VIII. El metal del Grupo VIII puede existir dentro del cuerpo compuesto catalítico final en forma de un compuesto tal como un óxido, sulfuro, halogenuro o en un estado elemental. Generalmente, la cantidad del componente del metal del Grupo VIII presente en el catalizador final es pequeña comparada con los otros componentes combinados con él. El componente de metal del Grupo VIII comprende generalmente de alrededor de 0,05 a alrededor de 1,5 % en peso del cuerpo compuesto catalítico final calculado sobre una base elemental. Metales apropiados del grupo VIII son platino, iridio, osmio, paladio, rodio, rutenio, níquel, cobalto y hierro. Sin embargo, se prefieren paladio y platino,

El componente de metal del Grupo VIII puede ser incorporado en el cuerpo compuesto catalítico de cualquier manera apropiada, tal como por intercambio de iones y/o impregnación con una solución apropiada del componente metálico. Sin embargo, una característica esencial del presente invento consiste en que el componente de metal del Grupo VIII está combinado con el catalizador preparado por el método del presente invento después de la operación de calcinación que arriba se describe. Correspondientemente, el método preferido para pre



5 parar un catalizador de función doble que comprende un com
 ponente de metal del Grupo VIII combinado con el cataliza-
 dor preparado por el método arriba bosquejado implica la
 utilización de compuestos solubles en agua del componente
 de metal del Grupo VIII para impregnar el catalizador cal-
 cinado. Por ejemplo, puede añadirse metal platino al so-
 porte, mezclando este último con una solución acuosa del
 ácido cloroplatínico.

10 Independientemente de los detalles del mo-
 do en que el componente de metal del Grupo VIII del cata-
 lizador es combinado con el catalizador, el catalizador
 de función doble resultante será secado generalmente a una
 temperatura de aproximadamente 99 a 316°C durante un pe-
 ríodo de aproximadamente 2 a 24 horas o más y finalmente
15 será calcinado a una temperatura de aproximadamente 371 a
 593°C durante un período de aproximadamente 0,5 a aproxi-
 madamente 10 horas, y preferiblemente de 1 a aproximada-
 mente 5 horas.

20 Se prefiere que el cuerpo compuesto cata-
 lítico de función doble calcinado resultante sea sometido
 a condiciones reductoras antes de ser utilizado para
 la conversión de hidrocarburos. Esta operación está pro-
 yectada para asegurar una dispersión uniforme y finamen-
 te dividida del componente de metal del Grupo VIII por
25 todo el material de soporte. Preferiblemente, se utiliza



5 hidrógeno sustancialmente puro y seco en calidad de agente reductor en esta operación. El agente reductor es puesto en contacto con el catalizador calcinado a una temperatura de aproximadamente 427 a 649°C efectivos durante un período de tiempo de aproximadamente 0,5 a 10 horas o más para reducir sustancialmente al componente de metal del Grupo VIII a su estado elemental. Este tratamiento de reducción se puede llevar a cabo in situ como parte de una sucesión de puesta en marcha, si así se desea.

10 Si bien esto no es esencial, el catalizador de función doble reducido resultante es sometido de modo preferible a una operación de sulfuración previa proyectada para incorporar en el cuerpo compuesto catalítico desde aproximadamente 0,05 a 1,5% en peso de azufre calculado sobre una base elemental. De modo preferible, este tratamiento de sulfuración previa tiene lugar en la presencia de hidrógeno y de un compuesto sulfurado apropiado tal como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos de bajo peso molecular, sulfuros orgánicos, etc. Típicamente, este procedimiento comprende tratar al catalizador reducido con un gas sulfurador tal como una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que tenga aproximadamente 10 moles de hidrógeno por cada mol de sulfuro de hidrógeno en condiciones suficientes para efectuar la deseada incorporación del componente sulfurado, que incluyen gene-

15

20

25



ralmente una temperatura que varía entre aproximadamente 10 y 593°C o más.

5 Alternativamente, tanto la reducción como la sulfuración previa del catalizador se pueden llevar a cabo de modo simultáneo poniendo en contacto el catali-
zador calcinado con un gas tal como una mezcla de hidró-
geno y sulfuro de hidrógeno que tiene aproximadamente
10 moles de hidrógeno por mol de sulfuro de hidrógeno en
condiciones suficientes para efectuar la deseada reduc-
10 ción y la deseada sulfuración, que incluyen generalmen-
te una temperatura que oscila entre 10 y 593°C o más.

De acuerdo con el presente invento, un hidrocarburo es puesto en contacto con un catalizador del tipo arriba descrito en una zona de conversión de hidro-
15 carburos en condiciones de conversión de hidrocarburos. Esta puesta en contacto se puede lograr utilizando el ca-
talizador en un sistema de lecho fijo, en un sistema de lecho móvil, en un sistema de lecho fluidificado, o en una operación de tipo discontinuo; sin embargo, a la vis-
20 ta del peligro de pérdidas por rozamiento y fricción del valioso catalizador y a la vista de las ventajas opera-
tivas bien conocidas, se prefiere utilizar un sistema de lecho fijo. En este sistema, la materia prima de carga es calentada previamente, por cualesquiera medios de
25 calefacción apropiados, hasta la temperatura de reacción



deseada y luego es hecho pasar dentro de una zona de conversión que contiene un lecho fijo del tipo de catalizador que anteriormente ha sido caracterizado. Se entiende, desde luego, que la zona de conversión puede estar constituida por uno o más reactores separados con medios apropiados entre ellos para asegurar que se mantenga la deseada temperatura de conversión en la entrada de cada reactor. Se ha de hacer observar también que el reactivo puede ser puesto en contacto con el lecho de catalizador en un modo de flujo ascendente, de flujo descendente o de flujo radial. Además, ha de hacerse observar que los reaccionantes pueden estar en la fase líquida, en una fase mixta de líquido-vapor o en una fase de vapor cuando entran en contacto con el catalizador, obteniéndose los mejores resultados en la fase de vapor.

Una corriente saliente es retirada de la zona de conversión y es hecha pasar a través de medios de condensación a una zona de separación, mantenida típicamente a una temperatura de alrededor de 10 a 52°C en donde un gas rico en hidrógeno es separado de un producto líquido rico en gas de petróleo licuado. De modo preferible, al menos una porción de este gas rico en hidrógeno es retirada de la zona de separación y luego es recirculada a través de medios de compresión apropiados de retorno a la zona de conversión. Luego la fase líquida



da procedente de la zona de separación es típicamente re-
tirada y tratada de modo común en un sistema de fraccio-
namiento con el fin de recuperar gas de petróleo licua-
do y otras fracciones extremas ligeras.

5 Los siguientes ejemplos están dados para
ilustrar aún más el procedimiento del presente invento y
para mostrar los beneficios que se pueden proporcionar
mediante la utilización del mismo. Se entiende que el
Ejemplo I está dado con la sola finalidad de ilustrar
10 los medios mediante los cuales se obtiene la curva 5 de
la figura 1 aneja, y que no se pretende que todos los
ejemplos limiten el alcance y el espíritu generalmente
amplios de las siguientes reivindicaciones.

15 EJEMPLO I.

Los datos presentados en este ejemplo se
relacionan con la figura 1 aneja, y a esta última se de-
berá hacer referencia en unión con la descripción que
20 se da seguidamente. La materia prima de carga hidrocar-
bonada utilizada en el método de ensayo para evaluar cuer-
pos compuestos catalíticos para hidrocraqueo era una naf-
ta que tenía una densidad a 15°C de 0,734 kg/l, un pun-
to de ebullición inicial de 62°C y un punto de ebulli-
25 ción final de 188°C. La nafta contenía 600 ppm de azufre,



1 ppm. de nitrógeno y 11,2 % en volumen de compuestos aromáticos. Porciones de catalizador en una cantidad de 100 cm³ fueron empleadas en una zona de reacción fabricada a base de acero inoxidable y fueron mantenidas bajo una presión impuesta de 103 atmósferas.

Se cargó nafta en la zona de reacción a una velocidad suficiente para proporcionar una velocidad espacial horaria de líquido de 2,0, juntamente con hidrógeno en una cantidad de 1780 V/V. La temperatura en la zona de reacción fue luego aumentada lentamente hasta que se estableció una conversión de 67% en gas de petróleo licuado de la alimentación de nueva aportación. La temperatura requerida para obtener la deseada conversión fue una indicación de la actividad del cuerpo compuesto catalítico, es decir las temperaturas de reacción más bajas designaban la actividad catalítica más elevada.

Se prepararon cuatro cargas separadas de soportes de alúmina-mordenita, conteniendo cada una 50% en peso, 25% en peso, 15% en peso y 10% en peso de mordenita, respectivamente. Aluminio metálico, que tenía una pureza de 99,99% en peso fue digerido en ácido clorhídrico para producir un sol de hidroxilcloruro de aluminio que poseía una proporción ponderal de Al/Cl de aproximadamente 1,22. Se preparó una solución acuosa que contenía 28% en peso de hexametilentetramina y 700 cm³ de



la solución de hexametilentetramina fueron añadidos a 700
cm³ del sol y fueron mezclados a fondo para formar una so-
lución para goteo. Anteriormente, la cantidad requerida de
mordenita en la forma de un polvo fino fue mezclada con la
5 solución de hexametilentetramina y fue dispersada unifor-
memente en ella. La mordenita fue analizada en cuanto a
distribución de tamaños de partículas lo cual mostró que
57,6% en peso del polvo tenía un tamaño entre 0 y 29 mi-
cras, 69,5% en peso del polvo tenía un tamaño entre 0 y
10 40 micras y 82,1% en peso tenía un tamaño entre 0 y 60
micras.

La solución para goteo que contenía la mor-
denita dispersada fue hecha pasar a través de un cabezal
vibratorio para goteo y fue hecha caer gota a gota en for-
15 ma de partículas esféricas discretas dentro de un aceite
formador mantenido a 95°C. La velocidad de vibración y el
flujo volumétrico de la solución para goteo fueron contro-
lados para producir partículas esféricas terminadas con un
diámetro de aproximadamente 1,6 mm. Las esferas de hidro-
20 gel goteadas fueron luego envejecidas por presión durante
1,5 horas a 150°C y 7,8 atmósferas. Las partículas esfé-
ricas envejecidas fueron lavadas con agua para eliminar
las sales de neutralización y luego fueron secadas. Des-
pués de ello las partículas fueron calcinadas a 650°C du-
25 rante 2 horas en aire seco para dar un soporte de catali-



zador que tenía una densidad aparente de aproximadamente $0,52 \text{ g/cm}^3$, una superficie específica de aproximadamente $200 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poros de alrededor de $0,54 \text{ ml/g}$ y un diámetro medio de poros de alrededor de 105 Angstroms.

5 Alrededor de 350 cm^3 de cada una de las cargas de soportes anteriormente preparadas fueron dispuestos en un recipiente rotatorio con envolvente de vapor de agua con 350 cm^3 de una solución de impregnación que contenía ácido cloroplatínico y HCl. El recipiente
10 fue hecho girar hasta que se evaporó la totalidad de la solución líquida. Luego las partículas fueron oxidadas para producir un catalizador terminado que contenía alrededor de 0,75% en peso de platino. Después el catalizador oxidado fue reducido y sulfurado con una mezcla gaseosa que contenía aproximadamente 10 moles de H_2 y 1
15 mol de N_2 a una temperatura de aproximadamente 413°C .

Los cuatro catalizadores terminados fueron sometidos luego al método de ensayo de actividad que anteriormente se describe. La siguiente Tabla I indica
20 la designación del catalizador (haciendo referencia a los puntos de datos de la figura 1 acompañante), la cantidad de mordenita en el material de soporte, y la temperatura de la zona de reacción por encima de la base requerida para una conversión constante.

25



TABLA I - Evaluación de actividad para hidrocraqueo.

	Número del catalizador.	1	2	3	4
	Concentración de mordenita, % en peso	10	15	25	50
5	Temperatura de la zona de reacción por encima de la base requerida para una conversión constante, °C.	40	17	10	42

10 A partir de los datos presentados en la
precedente Tabla I y con referencia a la figura 1 acom-
pañante, se verá que los cuatro catalizadores, que tie-
nen concentraciones crecientes de mordenita en el mate-
rial de soporte, oscilando esta última entre 10% y 50%
15 en peso, no producen actividades crecientes para hidro-
craqueo. Esto se pone claramente de manifiesto comparan-
do los resultados obtenidos mediante la utilización de
los catalizadores 1, 2, 3 y 4. Estos datos fueron emplea-
dos para la preparación de la curva 5 de la figura 1, la
cual curva ilustra claramente el carácter crítico ligado
20 con una concentración de mordenita dentro del margen de
aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso, con
el fin de hacer mínima la temperatura requerida para rea-
lizar una conversión de 67% de la materia prima de alimen-
tación.

25



EJEMPLO II.

Este ejemplo demuestra la capacidad del catalizador de este invento para producir excelentes rendimientos de gas de petróleo licuado a partir de un hidrocarburo que hierve por encima del margen de ebullición de la gasolina.

Una porción de uno de los catalizadores preparados en el Ejemplo I cuyo soporte contenía 25% en peso de mordenita y 75% en peso de alúmina fue seleccionada para hidrocraquear una materia prima de carga de que roseno que hervía en el margen de aproximadamente 207 a 288°C, y contenía 3 ppm en peso de azufre. El queroseno fue cargado en una zona de reacción de lecho fijo que contenía el catalizador en condiciones que incluían una VEHL de 3,0 horas⁻¹, una velocidad de circulación de hidrógeno de 1.780 V/V basado en una materia prima de alimentación de nueva aportación, una presión de 69,0 atmósferas y una temperatura de 404°C.

En las condiciones arriba mencionadas, la materia prima de carga de queroseno fue convertida en aproximadamente 75% en peso de gas de petróleo licuado y 25% en peso de pentano, produciéndose sólo pequeñas cantidades de metano y etano.

25



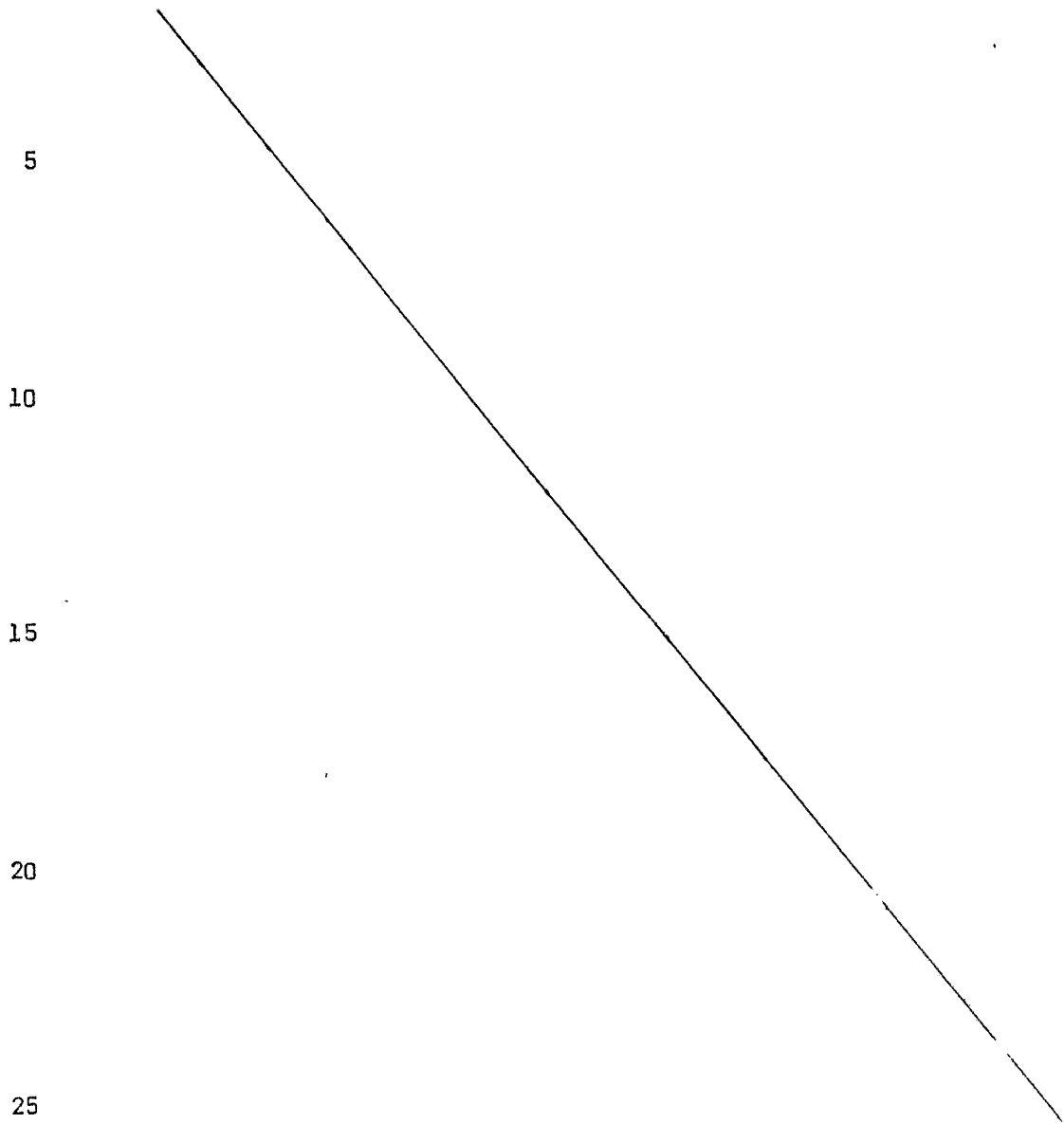
EJEMPLO III.

5 Dado que el catalizador del Ejemplo II demostró la aptitud para producir gas de petróleo licua-
do a partir de una materia prima de carga de queroseno,
se seleccionó una materia prima de alimentación más pe-
sada y se cargó en un reactor de lecho fijo que contenía
un catalizador idéntico al utilizado en el Ejemplo II en
condiciones que incluían una VEHL de 2,9 horas⁻¹, una ve-
10 locidad de circulación de hidrógeno de 1.780 V/V y una
presión de 69,0 atmósferas. La materia prima de alimen-
tación más pesada era un gasóleo atmosférico que hervía
en el margen de aproximadamente 343 a 427°C. Con el fin
de iniciar un grado significativo de hidrocrqueo, se re-
15 querían temperaturas específicas del reactor que impedian
una producción selectiva de gas de petróleo licuado y
también provocaban una coquificación prematura del cata-
lizador, lo que conducía a una duración en servicio del
catalizador extremadamente corta.

20 La memoria descriptiva que antecede y
los ejemplos ilustran claramente las mejoras logradas por
el presente invento y los beneficios que han de ser pro-
porcionados mediante un procedimiento para la produc-
ción de gas de petróleo licuado a partir de una materia
25 prima de carga hidrocarbonada de punto de ebullición



elevado.



27.2.74



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 15 de Marzo de 1973, bajo el Nº 341.442 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

10

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 mejorado que consume hidrógeno para producir gas de petróleo licuado de manera selectiva a partir de una materia prima de carga hidrocarbonada que hierve por debajo de aproximadamente 316°C, poner en contacto dicha materia prima de carga e hidrógeno con un catalizador que comprende un componente de metal

25

6.3.74

- 30 -





del Grupo VIII combinado con un material de soporte de alúmina que contiene una distribución uniforme de partículas de mordenita finamente divididas en condiciones de hidrocraqueo que incluyen una presión de aproximadamente 21,4 a 124 atmósferas, una temperatura de aproximadamente 316 a 454°C, una VEHL (velocidad espacial horaria de líquido) de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas⁻¹, y una velocidad de circulación de hidrógeno de aproximadamente 890 a 2.670 V/V basado en la materia prima de carga de nueva aportación, el cual catalizador es preparado mezclando dicha mordenita con un sol de halogenuro de aluminio, gelificando la mezcla resultante y luego calcinando la mezcla gelificada, en donde la mejora comprende el hecho de que dicho material de soporte de alúmina contiene de alrededor de 20 a alrededor de 30% en peso de mordenita.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho metal del Grupo VIII es platino o un compuesto de platino.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho metal del Grupo VIII es paladio o un compuesto de paladio.

4ª.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado además porque dicho metal del Grupo VIII está presente en una cantidad





de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5% en peso.

5 5ª.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado además por que dicho catalizador contiene de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5% en peso de halógeno.

6ª.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en que dicho catalizador contiene de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5% en peso de azufre.

10 7ª.- Un procedimiento mejorado que consume hidrógeno para producir gas de petróleo licuado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 11 MAR 1974
P.A. Oscar de la Hoz
Por Oscar de la Hoz

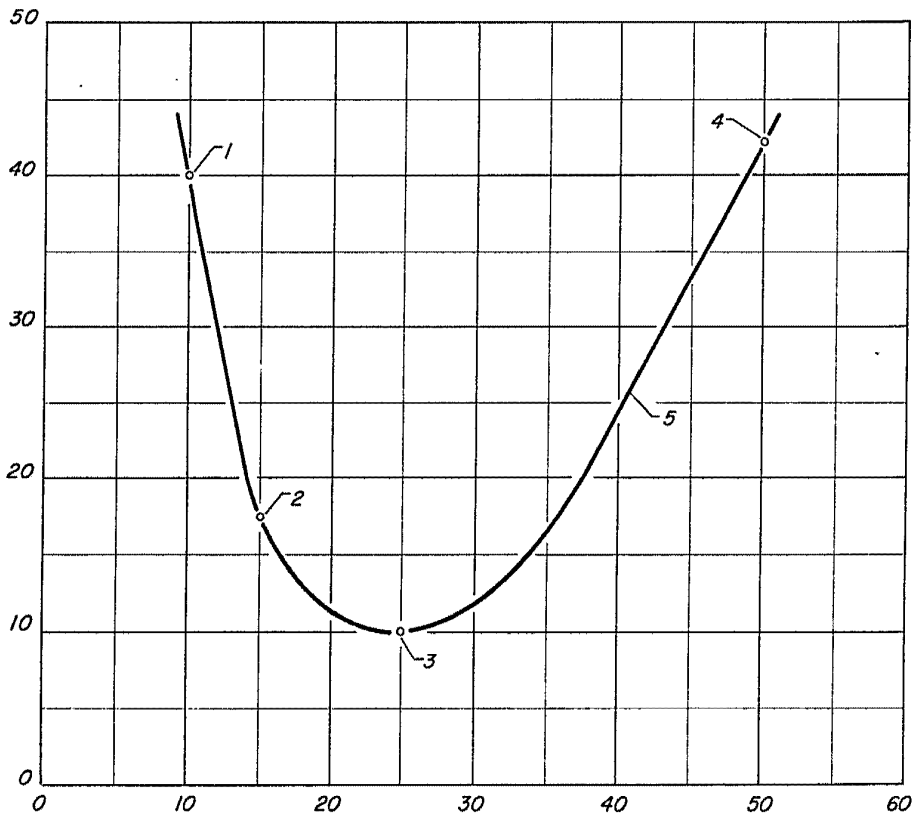
20

25

6.3.74

EAS.-





Oscar A. Elizaburo
Per Rodolfo
[Signature]