

15 JUL. 1975

P.- 60.800

Case 1634

439436

MEMORIA DESCRIPTIVA

Cl. 2. C106

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY

entidad norteamericana

establecida en Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect  
Roads, Des Plaines, Illinois 60016, Esta  
dos Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE HIDROCARBUROS DE  
DESTILADOS PESADOS".

Prioridad: Estados Unidos de América, 16 de Julio de 1.974

Nº 489.014.

5

El invento comprendido por la presente  
solicitud se refiere a un procedimiento que consume  
10 hidrógeno de dos etapas para producir selectivamente  
GPL a partir de un material de carga hidrocarbonado  
que hierve por encima de 317°C. Los procesos de hi-  
drocraqueo se emplean comunmente para la conversión  
de hidrocarburos más pesados en productos saturados  
15 de punto de ebullición inferior. Los procesos de hi-  
drocraqueo para obtener GPL económicamente satisfac-  
torios deben ser selectivos con el fin de evitar la  
descomposición de los hidrocarburos normalmente lí-  
quidos en hidrocarburos gaseosos indeseables tales  
20 como metano y etano mientras que se mantiene una ele-  
vada actividad durante períodos prolongados de tiempo.  
El presente invento utiliza un cuerpo compuesto cata-  
lítico que comprende un material soporte poroso, un  
componente metálico del Grupo VI-B y un componente  
25 metálico del Grupo VIII en la zona de hidrocraqueo

de la primera etapa y utiliza un cuerpo compuesto catalítico que comprende un componente metálico del Grupo VIII combinado con un soporte que contiene alúmina y partículas de mordenita finamente dividida en la zona de hidrocrqueo de la segunda etapa.

Los catalizadores sólidos que tienen propensión a acelerar las denominadas reacciones catalizadas por ácidos se emplean hoy día ampliamente en los procesos de hidrocrqueo. En muchas aplicaciones estos catalizadores se usan por si mismos para acelerar las reacciones que desde el punto de vista de su mecanismo se cree que transcurren por intermedios de ion carbonio. En otras aplicaciones estos catalizadores ácidos se combinan con un componente metálico de hidrogenación-deshidrogenación para formar un catalizador de doble función que tiene tanto una función de craqueo como una función de hidrogenación-deshidrogenación. En este último caso, la función de craqueo se piensa generalmente que está asociada con un material que actúa como ácido del tipo óxido refractario, adsorbente y poroso que típicamente se utiliza como soporte o vehículo para el componente de metal pesado tal como los metales o compuestos de metales del Grupo VI o el Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos al cual se atribuye gene-

ralmente la función de hidrogenación-deshidrogenación.

5 Con el fin de efectuar un proceso de hidrocraqueo aceptable y económicamente factible, 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 aportada por la alúmina sola y el aluminosilicato cristalino solo.

10 El objeto principal del presente invento es proporcionar una mejora en el proceso de producir selectivamente GPL a partir de un material de carga hidrocarbonado que hierve por encima de entre 317°C.. Como se indicará más adelante mediante un ejemplo específico, la mejora reside en el carácter químico de los cuerpos compuestos catalíticos que pueden emplearse en la zona de reacción catalítica de la segunda etapa: El empleo de la mejora del presente invento da como resultado un proceso que exhibe una actividad aumentada sin sacrificar la selectividad del catalizador para producir GPL.

15 Un objeto relacionado es, por consiguiente, proporcionar un procedimiento que funciona económicamente durante un período prolongado de tiempo como resul-

20

25

tado de la eficacia aumentada que surge mediante el empleo del cuerpo compuesto catalítico mejorado.

5 Por consiguiente, en una realización amplia, el presente invento se refiere a una mejora en un procedimiento que consume hidrógeno para producir selectivamente GPL a partir de un material de carga hidrocarbonado que hierve por encima de aproximadamente 317°C, poniendo en contacto dicho material de carga e hidrógeno con un cuerpo compuesto catalítico que comprende un material soporte poroso, un 10 componente metálico del Grupo VI-B y un componente metálico del Grupo VIII en una primera zona de reacción catalítica en condiciones de hidrocrqueo y luego haciendo reaccionar al menos una porción del efluente de la primera zona de reacción catalítica con un catalizador que comprende un componente metálico del Grupo VIII y combinado con un material soporte de 15 alúmina que contiene una distribución uniforme de partículas de mordenita finamente divididas en una segunda zona de reacción catalítica, en condiciones de hidrocrqueo que incluyen una presión de aproximadamente 21 a aproximadamente 126 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, una temperatura de aproximadamente 317°C a aproximadamente 455°C, una V<sub>ELH</sub> de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas<sup>-1</sup> y un régimen de circulación de 25

hidrógeno de aproximadamente 885 litros en condiciones normales por litro de material a aproximadamente 2.655 litros en condiciones normales por litro de material, basado en el material de carga reciente, preparándose dicho catalizador mezclando dicha mordenita con un sol de haluro de aluminio, gelificando la mezcla resultante, calcinando luego la mezcla gelificada, y en donde dicho material soporte de alúmina contiene aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso de mordenita.

Como se ha descrito anteriormente, el procedimiento del presente invento está dirigido particularmente al tratamiento de hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos que hierven por encima de 317°C.

Puesto que la producción de GPL ha de ser aumentada al máximo, los materiales de carga adecuados incluirán hidrocarburos de destilados pesados que tienen un punto de ebullición inicial de aproximadamente 317°C hasta aproximadamente 537°C y un punto de ebullición final que puede variar desde aproximadamente 344°C hasta aproximadamente 565°C. Estos materiales de carga pueden aislarse por técnicas de tratamiento bien conocidas a partir de arena impregnada de alquitrán, pizarra y carbón. También pueden suministrar hidrocarburos destilados para estos materiales de carga las corrien-

tes de efluente procedentes de unidades de coquización, unidades de craqueo térmico, unidades de craqueo catalítico fluido, unidades de crudo y unidades de visbreaking (craqueo con reducción de la viscosidad.

5  
Tales materiales de carga pueden ser tratados satisfactoriamente incluso cuando se encuentran presentes cantidades de azufre. Sin embargo, la alimentación hidrocarbonada que ha de utilizarse en la segunda etapa está preferiblemente exenta de azufre y nitrógeno.

10  
Como se ha descrito en lo que antecede, el catalizador utilizado en la primera etapa comprende un material soporte poroso, un componente metálico del Grupo VI-B y un componente metálico del Grupo VIII. Este catalizador también puede contener un componente de halógeno, preferiblemente cloro o flúor y un componente de azufre. Este catalizador se puede adquirir en el comercio y la técnica anterior es muy abundante en relación con métodos para su preparación.

15  
20  
Como se ha indicado anteriormente, el catalizador para la segunda etapa comprende un componente metálico del Grupo VIII combinado con un soporte que contiene alúmina y partículas de mordenita.  
25 Considerando primeramente la alúmina, se prefiere

que la alúmina sea un material poroso, adsorbente y de elevada superficie específica, que tiene una superficie específica de aproximadamente 25 a aproximadamente 500 o más metros cuadrados por gramo. Los materiales de alúmina adecuados son alúminas cristalinas conocidas como gamma-alúmina, beta-alúmina y teta-alúmina, dando los mejores resultados la gamma-alúmina.

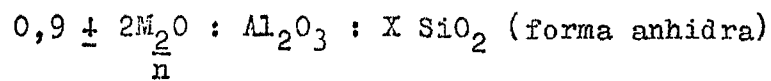
Es un aspecto esencial del presente invento que el soporte de alúmina contiene partículas de mordenita finamente divididas. Como es bien conocido por los expertos en la técnica, la mordenita está constituida por una estructura reticular de interconexión tridimensional tetraedros de sílice y alúmina. Los tetraedros están formados por cuatro átomos de oxígeno que rodean un átomo de silicio o aluminio, y las uniones básicas entre los tetraedros son a través de los átomos de oxígeno. Estos tetraedros están dispuestos en una estructura ordenada formando cavidades de interconexión o canales de tamaño uniforme que están interconectados por aberturas o poros uniformes. La propiedad de intercambio iónico de la mordenita procede de la naturaleza trivalente del aluminio que hace que los tetraedros de alúmina se carguen negativamente y permite la asociación de cationes con ellos con el fin de mantener un balance eléctrico en la estructura. La propiedad de tamiz mole

cular de la mordenita procede del tamaño uniforme de sus poros, pudiendo dichos poros estar relacionados con el tamaño de las moléculas y ser utilizados para separar una mezcla de moléculas, teniendo las moléculas un diámetro crítico menor o igual al diámetro de las bocas de los poros. Para los fines del presente invento, se prefiere emplear mordenita que tenga bocas de poros de aproximadamente 5 Angstroms de diámetro de la sección transversal y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 unidades Angstroms. Ordinariamente, la mordenita se prepara sintéticamente en forma de metal alcalino con un catión de metal alcalino asociado con cada uno de los tetraedros centrados de aluminio. El catión de metal alcalino puede a continuación ser intercambiado iónicamente con cationes polivalentes tales como calcio, magnesio, berilio, cationes de las tierras raras, etc. Otro tratamiento de la mordenita de metal alcalino implica el intercambio iónico con iones amonio seguido por tratamiento térmico, preferiblemente por encima de 149°C para convertir en la forma de hidrógeno. Cuando la mordenita contiene una elevada relación molar de sílice a alúmina (por ejemplo, superior a 5) el material puede convertirse directamente en forma ácida en un medio ácido adecuado.

Aunque en algunos casos la forma poliva-

lente de la mordenita puede emplearse en el presente  
invento, se prefiere emplear la forma de hidrógeno tal  
como la forma de metal alcalino, que es convertible en  
la forma de hidrógeno durante el curso del método de in-  
corporación esencial que se discute a continuación.

La mordenita preferida para empleo en el  
presente invento se encuentra en las formas de hidróge-  
no y/o polivalente de mordenita sintéticamente prepara-  
da. De hecho, el autor del presente invento ha encon-  
trado los mejores resultados con mordenita sintética que  
tiene un diámetro de poro eficaz de aproximadamente 4  
a aproximadamente 7 unidades Angstroms y una relación  
molar de sílice a alúmina de aproximadamente 10 a apro-  
ximadamente 25, preferiblemente de aproximadamente 11 a  
aproximadamente 16. Como es bien sabido por los exper-  
tos en la técnica, la mordenita difiere de los otros  
aluminosilicatos cristalinos conocidos en que su estruc-  
tura cristalina se cree que está constituida por cade-  
nas de anillos de 5 miembros de tetraedros que aparente-  
mente están dispuestos formando un sistema paralelo de  
canales que tienen diámetros de aproximadamente 4 a 7  
Angstroms interconectados por canales más pequeños que  
tienen un diámetro de aproximadamente 2,8 Angstroms.  
La mordenita está caracterizada por la fórmula siguien-  
te:



5 en donde M es un catión que compensa las electrovalen-  
cias de los tetraedros, n es la valencia de M, y X es  
generalmente constante variando el valor desde 9 a 11  
y usualmente aproximadamente 10. Las zeolitas de tipo  
mordenita sintéticas se pueden adquirir en cierto núme-  
ro de sitios, siendo uno la firma Morton Company de  
10 Worcester, Mass.

Con relación al método de incorporar las  
partículas de mordenita en el soporte de alúmina, es un  
aspecto esencial del presente invento que las partículas  
de mordenita se adicionen directamente a un sol de halo-  
15 ro de hidroxilaluminio antes de que el sol sea gelifica-  
do. Aunque en algunos casos el sol formado con flúor,  
bromo o yodo, puede ser satisfactorio, el autor del pre-  
sente invento ha encontrado que se obtienen los mejores  
resultados con un sol de cloruro de hidroxilaluminio  
20 formado disolviendo aluminio metálico sustancialmente  
puro en ácido clorhídrico que da como resultado un sol  
que tiene una relación en peso de aluminio a cloruro de  
aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1,4:1. Adi-  
cionalmente, se prefieren que el sol tenga un pH de apro-  
25 ximadamente 2 a aproximadamente 5. Una ventaja de este

aspecto del presente invento es la facilidad relativa con la que las partículas de mordenita pueden distribuirse uniformemente en el catalizador resultante. Sin embargo, la ventaja más importante es que el sol parece reaccionar con la mordenita, provocando alguna modificación básica en su estructura que permite al soporte resultante tener una capacidad inusual para catalizar reacciones que dependen de los intermedios de ión carbonio tales como el hidrocraqueo para obtener fragmentos de  $C_3$  y  $C_4$ .

Por consiguiente, es un aspecto esencial del presente invento que el catalizador de la segunda etapa se produce por las siguientes operaciones: mezclar partículas de mordenita finemente divididas con un sol de haluro de hidroxilaluminio para formar una mezcla de las mismas; gelificar la mezcla resultante para producir un hidrogel o partículas de un hidrogel; luego terminar el hidrogel en el catalizador por tratamientos típicos de envejecimiento, lavado, secado y calcinación. Para los fines del presente invento, el catalizador puede formarse de cualquier forma deseada tales como esferas, nódulos, píldoras, tortas, extruidos, polvos, gránulos, etc. Sin embargo una forma particularmente preferida del catalizador es la esfera; y las esferas pueden fabricarse continuamente por el método bien conocido

de la gota de aceite que comprende formar un hidrosol de alúmina, preferiblemente haciendo reaccionar aluminio metálico con ácido clorhídrico, combinar el hidrosol con un agente de gelificación adecuado  
5     tā como hexametilentetramina para formar una solución de goteo, distribuir uniformemente partículas de mordenita finamente divididas en la solución de goteo, y hacer gotear la mezcla resultante de la misma y el agente gelificante después de añadido a la  
10    mezcla para formar la solución de goteo. En cualquier caso, las gotas de la mezcla permanecen en la columna de aceite hasta que curan y forman partículas de hidrogel sustancialmente esféricas. Estas esferas se someten luego continuamente a tratamientos  
15    específicos de envejecimiento en aceite y en una solución amoniacal para mejorar adicionalmente sus características físicas.

Alternativamente, las esferas de hidrogel pueden envejecerse a presión en el aceite de goteo o un aceite similar que puede hacer innecesario el envejecimiento atmosférico en solución amoniacal. Las condiciones adecuadas para el envejecimiento a presión incluirían una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 300°C con una presión  
20    suficiente para mantener el sistema en fase lí-  
25

quida. Las partículas resultantes envejecidas y gelificadas son luego lavadas y secadas a una temperatura relativamente baja de aproximadamente 149°C a aproximadamente 204°C y someterse a un método de calcinación a una temperatura de aproximadamente 552°C a aproximadamente 704°C, durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 horas. Este tratamiento efectúa la conversión del hidrogel de alúmina en la gamma-alúmina cristalina correspondiente. Véase la patente de Estados Unidos número 2.620.314 para detalles adicionales referentes a este método de la gota de aceite.

La cantidad de mordenita en el soporte de alúmina resultante es preferiblemente aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso de la misma. Con la expresión "finamente dividida" se quiere decir que la mordenita se emplea en un tamaño de partículas que tiene un diámetro medio de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 micras, obteniéndose los mejores resultados con partículas de diámetro medio de menos de 40 micras.

El catalizador para la segunda etapa puede contener un componente de halógeno. Aunque la forma precisa de la química de la asociación del componente de halógeno con el soporte de

alúmina no es enteramente conocida, es usual en la técnica referirse al componente de halógeno como combinándose 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. De estos, el flúor, y particularmente el cloro son preferidos para los fines del presente invento. Como se ha indicado anteriormente, un componente de halógeno se incorpora inherentemente en el catalizador durante su preparación.

Si se desea, puede añadirse halógeno adicional al catalizador calcinado en forma de una 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 asociarse con el catalizador durante la impregnación de este último con el componente metálico del Grupo VIII. En cualquier caso, el componente de halógeno puede combinarse con el soporte en cantidades suficientes para dar como resultado un catalizador final que contiene aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,5% en peso y preferiblemente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0% en peso de halógeno calculado sobre una base elemental.

Un componente esencial del catalizador

de la segunda etapa es el componente metálico del Grupo VIII. El metal del Grupo VIII puede existir dentro del cuerpo compuesto catalítico final como un compuesto tal como un óxido, sulfuro, haluro o en estado elemental. Generalmente la cantidad de componente metálico del Grupo VIII presente en el catalizador final es pequeña comparada con los otros componentes combinados con él. El componente metálico del Grupo VIII comprende generalmente aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5% en peso del cuerpo compuesto catalítico final calculado sobre una base elemental. Los metales adecuados del Grupo VIII son platino, iridio, osmio, paladio, rodio, rutenio, níquel, cobalto e hierro. Sin embargo, son preferidos el paladio y el platino.

El componente metálico del Grupo VIII puede incorporarse en el cuerpo compuesto catalítico de la segunda etapa del cualquier modo adecuado como intercambio iónico y/o impregnación con una solución adecuada del componente metálico. Sin embargo, es un aspecto esencial del presente invento que el componente metálico del Grupo VIII se combine con la base de catalizador preparada por el método del presente invento después de la operación de calcinación anteriormente descrita. Por consiguiente,

el método preferido de preparar un catalizador de doble función que comprende un componente metálico del Grupo VIII combinado con el catalizador preparado por el método anteriormente descrito implica la utilización de compuestos solubles en agua del componente metálico del Grupo VIII para impregnar el catalizador calcinado. Por ejemplo, el platino metálico puede añadirse al soporte mezclando éste con una solución acuosa de ácido cloroplatínico.

Independientemente de los detalles de como se combina con el catalizador el componente metálico del Grupo VIII del catalizador, el catalizador de doble función resultante generalmente se secará a una temperatura de aproximadamente 94°C a aproximadamente 317°C durante un período de aproximadamente 2 a 24 Horas o más y finalmente será calcinado a una temperatura de aproximadamente 372°C a aproximadamente 593°C durante un período de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas, y preferiblemente 1 a aproximadamente 5 horas.

Se prefiere que el cuerpo compuesto catalítico de doble función calcinado resultante sea sometido a condiciones de reducción antes de su empleo en la conversión de hidrocarburos. Esta operación se diseña para asegurar una dispersión uniforme

y finamente dividida del componente metálico del Grupo VIII en todo el material soporte. Preferiblemente, se emplea hidrógeno sustancialmente puro y seco como agente reductor en esta operación.

5 El agente reductor se pone en contacto con el catalizador calcinado a una temperatura de aproximadamente 427°C hasta aproximadamente 650°C y un período de tiempo de aproximadamente 0,5 a 10 horas o más eficaz para reducir sustancialmente el componente metálico del Grupo VIII a su estado elemental.

10 Este tratamiento de reducción puede realizarse in situ como parte de la secuencia de puesta en marcha si se desea .

Aunque no es esencial, el catalizador de doble función reducido resultante se somete preferiblemente a una operación de presulfuración diseñada para incorporar en el cuerpo compuesto catalítico de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5% en peso de azufre calculado sobre una base elemental.

15 Preféribilmente, este tratamiento de presulfuración tiene lugar en presencia de hidrógeno y un compuesto adecuado que contiene azufre tal como sulfuro de hidrógeno, mercaptanos de peso molecular inferior, sulfuros orgánicos, etc. Típicamente, este procedimiento comprende tratar el catalizador

20

25

reducido con un gas de sulfuración 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 incorporación deseada del componente de azufre, incluyendo generalmente una temperatura que varía entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 593°C o más.

Tanto la reducción como la presulfuración del catalizador de la segunda etapa pueden realizarse de modo alternativo simultáneamente poniendo en contacto el catalizador calcinado con un gas tal como una mezcla de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno que tenga aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de sulfuro de hidrógeno en condiciones suficientes para efectuar la reducción y sulfuración deseadas, incluyendo generalmente una temperatura que varía entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 593°C o más.

De acuerdo con el presente invento, se pone en contacto un hidrocarburo con los catalizadores de los tipos descritos anteriormente en una primera y una segunda zonas de conversión de hidrocarburos en condiciones de conversión de hidrocarburos. Este contacto puede efectuarse empleando los cataliza-

dores en un sistema de lecho fijo, un sistema de lecho móvil, un sistema de lecho fluidizado, o en una operación de tipo discontinuo; sin embargo, en vista del peligro de las pérdidas por rozamiento de cantidades valiosas de catalizador y de las ventajas operacionales bien conocidas, se prefiere emplear sistemas de lecho fijo. En estos sistemas, el material de carga se precalienta por medios de calentamiento adecuados hasta la temperatura de reacción deseada y luego se hace pasar a una zona de conversión que contiene un lecho fijo de catalizador. Naturalmente se entiende que bien la primera o bien la segunda zona de conversión puede ser uno o más reactores separados con medios adecuados entre ellos para asegurar que se mantiene la temperatura de conversión deseada en la entrada de cada reactor. También ha de advertirse que el reaccionante puede ponerse en contacto con el lecho de catalizador bien sea de modo ascendente, descendente o de flujo radial. Además, ha de advertirse que los reaccionantes pueden estar en fase líquida, en fase mixta líquido-vapor, o en fase vapor cuando están en contacto con el catalizador.

Se carga hidrocarburos de destilados

pesados en la zona de reacción de la primera etapa que se mantiene en condiciones de hidrocrqueo. Una corriente de efluente que contiene hidrocarburos que tienen un intervalo de ebullición inferior al de el material de alimentación se retira de la zona de conversión de la primera etapa y luego se separa de las colas de hidrocarburo ligero que comprenden GPL y cualquier otro compuesto normalmente gaseoso, tales como amoníaco y sulfuro de hidrógeno. Al menos una parte de los productos separados se introduce en la zona de conversión de la segunda etapa la cual se mantiene en condiciones de hidrocrqueo. Una corriente de efluente se retira de la zona de conversión de la segunda etapa y se hace pasar a través de medios de condensación a una zona de separación, mantenida típicamente a aproximadamente 10°C a aproximadamente 52°C, en donde se separa un gas rico en hidrógeno del producto líquido rico en GPL. Preferiblemente, al menos una parte de este gas rico en hidrógeno se retira de la zona de separación y luego se recircula mediante medios de compresión adecuados de nuevo a la zona de conversión de la segunda etapa. La fase líquida de la zona de separación se retira típicamente luego y comunmente se trata en un sistema de fraccionamiento con el fin de recuperar GPL

(es decir, gases de petróleo licuados) y otras cosas ligeras.

5 El siguiente ejemplo se da para ilustrar adicionalmente el proceso del presente invento y para indicar los beneficios que son proporcionados por la utilización del mismo. Ha de entenderse que el ejemplo se da con el solo fin de ilustrar un método para la práctica del presente invento y que el ejemplo no pretende limitar el alcance y espíritu  
10 generalmente amplios de las reivindicaciones adjuntas.

#### EJEMPLO

15 Un aceite combustible que tiene un intervalo de ebullición de 314°C a 346°C y un contenido de azufre de 1,0% en peso se seleccionó para la máxima conversión en GPL. Este aceite combustible se trató en una zona de reacción de hidrocraqueo que contenía un catalizador que contenía níquel y molibdeno soportado sobre un material soporte de sílice-  
20 -alúmina, a una presión de 105 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, una velocidad espacial líquida horaria (VELH) de 0,8 horas<sup>-1</sup> y un régimen de circulación de hidrógeno de 2.124 litros en condiciones normales/litro de aceite  
25 combustible para proporcionar un queroseno de punto

final 289°C que contenía solamente 3 ppm de azufre. Este queroseno se fraccionó para separar las colas ligeras de hidrocarburo y sulfuro de hidrógeno y luego se trató en una segunda zona de reacción de hidrocrqueo que contenía un catalizador que comprendía platino, alúmina y mordenita y preparado como se ha descrito anteriormente, a una presión de 70 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, una velocidad espacial líquida horaria de 3,0 horas<sup>-1</sup> y un régimen de circulación de hidrógeno de 1.770 litros en condiciones normales/litro de aceite combustible para proporcionar 75% en peso de GPL y 25% en peso de pentanos.

La parte descriptiva anterior y el Ejemplo ilustran claramente las mejoras logradas por el presente invento y los beneficios y proporcionados por un procedimiento para la producción de GPL a partir de un material de carga hidrocarbonado de punto de ebullición superior.



5           ficando la mezcla resultante, calcinando luego la mezcla gelificada, en donde dicho material soporte de alúmina contiene desde aproximadamente 20 a aproximadamente 30% en peso de mordenita, en condiciones de hidrocrqueo seleccionadas para producir GPL; y, (c) recuperar dichos GPL de los efluentes resultantes de la primera y segunda zonas de reacción.

10           2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho destilado pesado es aceite diesel o gasoil.

15           3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho cuerpo compuesto catalítico de dicha primera zona de reacción comprende un material soporte de aluminosilicato, un componente de níquel y un componente de molibdeno.

20           4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dichas condiciones de hidrocrqueo incluyen una presión de aproximadamente 21 a aproximadamente 140 kg/cm<sup>2</sup> manométricos, una temperatura de aproximadamente 317°C a aproximadamente 455°C, una velocidad espacial líquida horaria de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas<sup>-1</sup> y un

25

régimen de circulación de hidrógeno de aproximadamente 885 litros en condiciones normales/litr de hidrocarburos a aproximadamente 2.655 litros en condiciones normales/litro de hidrocarburos.

5

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho cuerpo compuesto catalítico de dicha segunda zona de reacción comprende platino o un compuesto de platino.

10

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho cuerpo compuesto catalítico de dicha segunda zona de reacción comprende paladio o un compuesto de paladio,

15

7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho cuerpo compuesto catalítico de dicha segunda zona de reacción contiene aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1,5% en peso de halógeno.

20

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicho cuerpo compuesto catalítico de dicha segunda zona de reacción contiene aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5% en peso de azufre.

25

9ª.- Un procedimiento para la conversión de hidrocarburos de destilados pesados.

Tal y como se ha descrito en la Memoria

JGM/.

que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 15 JUL. 1975

P.A.

Alberio de ~~El~~  
Por Poder,