

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	463796	10 A1
	21			
	22	FECHA DE PRESENTACION	3-11-77	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
752.696	20-12-76	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO CATALITICO MEJORADO PARA DESPARAFINAR CAR- GAS DE GASOLEO"		
71 SOLICITANTE (S)		
MOBIL OIL CORPORATION		File: F-9245
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
150 East 42nd Street, Nueva York, Nueva York 10017, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
William Everett Garwood, Philip Dornin Caesar y James Aloysious Brennan		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		(P.- 66.992)

1

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

1. Campo de la Invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para desparafinar aceites de petróleo y fracciones de los mismos, separando selectivamente hidrocarburos parafínicos normales y otros hidrocarburos indeseables de aceites de petróleo en los que se encuentran presentes en mezcla con otros hidrocarburos, con objeto de disminuir el punto de fluidez crítica de tales aceites. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento mejorado de una sola etapa para separar selectivamente hidrocarburos parafínicos normales y otros hidrocarburos indeseables, de aceites de petróleo, poniendo en contacto los mismos con un catalizador de zeolita específico en presencia de una gran cantidad de agua cargada simultáneamente.

2. Descripción de la técnica anterior

Es bien conocido en la técnica preparar aceites lubricantes diversos partiendo de fracciones de hidrocarburo que proceden de crudos de petróleo. Un procedimiento común practicado hasta ahora, conocido en la técnica, consiste en extraer estas fracciones de hidrocarburos con disolventes diversos para obtener un refinado de un índice de viscosidad deseado, siendo tal material resistente a cambios de viscosidad con los cambios de temperatura por lo que es útil, por tanto, bajo condiciones operatorias variables. Además, se desea en particular que el aceite lubricante tenga un punto de fluidez crítica bajo para que pueda ser usado eficazmente en condiciones de temperatura baja, ya que un espesamiento excesivo a temperatura baja es, frecuentemente, inaceptable. También es conocido en la

1 técnica llevar a cabo operaciones de desparafinado ponien-
do en contacto fracciones de hidrocarburo con zeolitas
de silicato de aluminio cristalino, que tienen tamaños de
poro de aproximadamente 5 unidades Angstrom, para separar
5 selectivamente parafinas normales.

La presente invención está relacionada con un
procedimiento mejorado para desparafinar aceites que con-
tienen parafinas normales y que es más económico que los
procedimientos convencionales de desparafinación con disol-
10 ventos, o procedimientos catalíticos de desparafinado que
llevan consigo el uso de zeolitas de 5 unidades Angstrom
y que, con ciertas cargas, da lugar a un rendimiento de
producto superior con una reducción equivalente o mayor
del punto de fluidez crítica y un tiempo de ciclo del ca-
15 talizador prolongado entre regeneraciones.

El uso de indicios de agua para favorecer diver-
sas reacciones catalíticas, no incluyendo la desparafina-
ción de gasóleos, es conocido en la técnica. Por ejemplo,
la Patente de Estados Unidos 3.546.100 enseña el restrin-
20 gir la presión parcial de agua en contacto con un cataliza-
dor de craqueo hidrogenante durante el craqueo hidrogenan-
te de un compuesto hidrocarburado, a un valor comprendido
entre 10 y 130 mm. La Patente de Estados Unidos 3.649.524
enseña un proceso de reformado de alta temperatura usando
25 sólo 8-20 ppm de agua.

Cantidades de agua algo mayores han sido usadas
en la deshidrogenación catalítica a alta temperatura de hi-
drocarburos (Patente de Estados Unidos 3.907.921), en donde
se usan 25-3000 ppm de agua; y en la hidrodeshidrosulfuración de
30 gasóleos y aceites cíclicos (Patente de Estados Unidos

1 3.720.602), en donde se inyecta de 5 a 50 por ciento de
agua. En esta última Patente, el material catalítico usa-
do no incluye materiales zeolíticos.

5 El uso de grandes cantidades de agua, es decir
de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 moles de agua/
mol de carga hidrocarburada, podría esperarse que, basán-
dose en las enseñanzas de la técnica, destruyera los cata-
lizadores heterogéneos silícicos, porosos, convencionales,
tales como los usados en el método presente.

10 La Patente de Estados Unidos 3.755.138 describe
un procedimiento de dos etapas para desparafinar cargas
de aceites de hidrocarburo que hierven por encima de unos
343°C y tienen un punto de fluidez crítica intermedio. Una
15 etapa del procedimiento de la Patente comprende desparafi-
nar con disolventes y la otra etapa comprende poner en con-
tacto con un tipo de zeolita, ZSM-5, en ausencia de agua
cargada simultáneamente. La Patente de Estados Unidos Re.
28.398 describe el desparafinar un aceite de hidrocarburo
que hierve por encima de 177°C efectuando un craqueo selec-
20 tivo y un craqueo hidrogenante sobre una zeolita de tipo
ZSM-5 sin agua cargada simultáneamente.

SUMARIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere al tratamiento mejorado
de gasóleos en que dicho tratamiento comprende poner en con-
25 tacto una carga de gasóleo en presencia de una cantidad com-
prendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 15 mo-
les de agua cargada simultáneamente/mol de carga de gasóleo,
con un catalizador que comprende una zeolita de aluminosili-
cato cristalino, caracterizada por una proporción molar de
30 sílice/alúmina de 12 por lo menos y un índice de restric-

1 - ción, definido más adelante, dentro del intervalo aproxima-
mado de 1 a 12.

5 La carga adaptada al tratamiento conforme a la
presente invención, puede ser definida en general como
aceites de hidrocarburo que hierven por encima de unos
177°C y en especial entre aproximadamente 177°C y aproxi-
madamente 593°C. El tratamiento de tales cargas que po-
seen un alto contenido de nitrógeno, comprendido entre
aproximadamente 0,01 y aproximadamente 3 por ciento en pe-
10 so, se beneficia del modo más ventajoso mediante la presen-
te técnica de tratamiento mejorada.

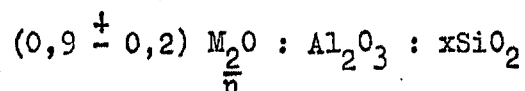
15 Las zeolitas de aluminosilicato cristalino, usa-
das en la composición catalítica del procedimiento de es-
ta invención son denominadas, en general, como de tipo
ZSM-5 o como que se comportan de modo semejante a las
ZSM-5, e incluyen las ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 y
ZSM-38, descritas más especialmente más adelante.

DESCRIPCION DE REALIZACIONES ESPECIFICAS

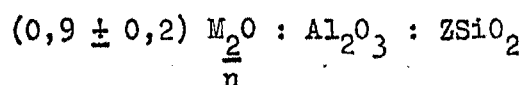
20 La composición catalítica útil en esta invención
comprende una zeolita de aluminosilicato cristalino, carac-
terizada por una proporción molar de sílice/alúmina de 12
por lo menos y un índice de restricción comprendido entre
aproximadamente 1 y aproximadamente 12, ejemplos no limita-
tivos de las cuales incluyen ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35
25 y ZSM-38.

La Zeolita ZSM-5 es descrita por la Patente de
Estados Unidos 3.702.886, expedida el 14 de Noviembre de
1972, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.
En una forma sintetizada preferida, la zeolita ZSM-5 para
30 usar en la composición catalítica útil en esta invención,

1 tiene una fórmula, en términos de proporciones molares de óxidos en estado anhidro, que es la siguiente:

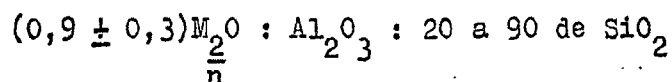


5 en la que M se selecciona entre el grupo que consta de una mezcla de cationes de metal alcalino, en especial sodio, y cationes de tetraalcohilamonio, cuyos grupos alcoholo contienen preferiblemente de 2 a 5 átomos de carbono, y x es por lo menos 5. Es particularmente preferida una zeolita que tiene la fórmula siguiente, en estado anhidro:



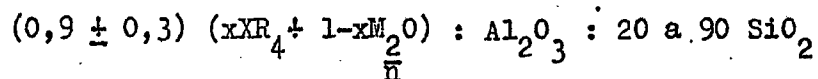
10 en donde Z está comprendida entre más de 30 y aproximadamente 350 o mayor.

15 La Zeolita ZSM-11 es descrita por la Patente de Estados Unidos 3.709.979, expedida el 9 de Enero de 1973, cuya descripción se incorpora aquí como referencia. En forma sintetizada, la zeolita ZSM-11 para usar en la composición catalítica útil en esta invención, tiene una fórmula, en términos de proporciones molares de óxidos en estado anhidro, que es la siguiente:



25 donde M es una mezcla de al menos uno de los cationes cuaternarios de un elemento del Grupo V-A de la Tabla Periódica y cationes de metales alcalinos, en especial sodio. Los cationes originales pueden estar presentes de tal modo que la cantidad de cationes de metal cuaternario esté comprendida entre 10 y 90 por ciento de la cantidad total de los cationes originales. Así, pues, la zeolita puede ser expresada

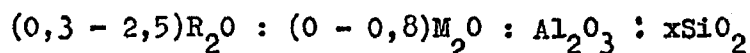
1 - sada por la siguiente fórmula en términos de proporciones molares de óxidos:



5 donde R es un grupo alcoholilo o arilo que tiene entre 1 y 7 átomos de carbono, M es un catión de un metal alcalino, X es un elemento del grupo V-A, en especial un metal, y x está comprendido entre 0,1 y 0,9.

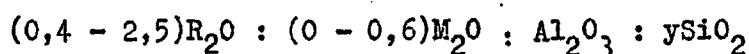
10 La Zeolita ZSM-12 es descrita por la Patente de Estados Unidos 3.832.449, expedida el 27 de Agosto de 1974, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

15 La ZSM-35 se describe en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Serial número 528.061, presentada el 29 de Noviembre de 1974. Esta zeolita puede ser identificada, en términos de proporciones molares de óxidos y en estado anhidro, del siguiente modo:



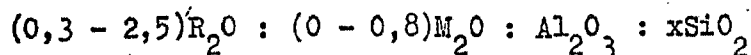
20 en la que R es un catión orgánico nitrogenado procedente de etilendiamina o pirrolidina, M es un catión de un metal alcalino y x es mayor de .8, y está caracterizada por diagramas de difracción de rayos X, en polvo, especificados.

25 En una forma sintetizada preferida, la zeolita ZSM-35 tiene una fórmula, en términos de proporciones molares de óxidos y en estado anhidro, que es la siguiente:



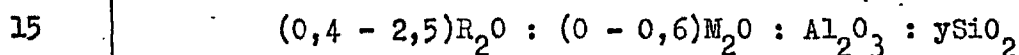
30 en la que R es un catión orgánico nitrogenado que procede de etilendiamina o pirrolidina, M es un metal alcalino, especialmente sodio, e y está comprendido entre mayor que 8 y aproximadamente 50.

1 La ZSM-38 se describe en la Solicitud de Estados Unidos Serial número 560.412, presentada en 20 de Marzo de 1975. Esta zeolita puede ser identificada, en términos de proporciones molares de óxidos y en estado anhidro, como
5 sigue:



donde R es un catión orgánico nitrogenado procedente de un compuesto de 2-(hidroxialcohol)trialcoholamónio, x es mayor que 8 y M es un catión de un metal alcalino, y está caracterizada por un diagrama de difracción de rayos X, en polvo, especificadas.
10

En una forma sintetizada preferida, la zeolita tiene una fórmula, en términos de proporciones molares de óxidos y en estado anhidro, que es la siguiente:



en la que R es un catión orgánico nitrogenado que deriva de un compuesto de 2-(hidroxialcohol)trialcoholamónio, en donde alcoholo es metilo, etilo o una de sus combinaciones, M es un metal alcalino, en especial sodio, e y está comprendido entre más de 8 y aproximadamente 50.
20

Aun cuando las zeolitas descritas en esta Memoria poseen contenidos de alúmina inusitadamente bajos, es decir proporciones altas de sílice a alúmina, ellas son muy activas incluso cuando la proporción de sílice a alúmina excede de 30. La actividad es sorprendente ya que la actividad catalítica es atribuida en general a átomos de aluminio en el retículo cristalino y cationes asociados con estos átomos de aluminio. Estos catalizadores retienen su cristalinidad durante periodos de tiempo largos a pesar de la presencia de vapor de agua a alta temperatura, que induce el aplastamiento.
25
30

1 to irreversible del retículo de otras zeolitas, por ejem-
plo las de los tipos X y A. Además, los depósitos carbonos-
5 sos, cuando se forman, pueden ser separados calentando a
una temperatura superior a la habitual para restaurar la
actividad. En muchos medios ambiente las zeolitas de esta
clase muestran una capacidad de formación de coque muy ba-
ja, lo que conduce a periodos de operación muy largos en-
tre regeneraciones por calentamiento.

Una característica importante de la estructura
10 cristalina de las zeolitas para usar aquí, es que propor-
cionan un acceso restringido al espacio libre intracrista-
lino y una egresión desde éste, en virtud de tener una di-
mensión de poro mayor de aproximadamente 5 Angstroms y ven-
15 tanas de poros de aproximadamente un tamaño tal como el que
podría ser proporcionado por anillos de átomos de oxígeno
de 10 miembros. Ha de entenderse, como es lógico, que es-
tos anillos son los formados por la disposición regular de
los tetraedros que constituyen el retículo aniónico del si-
licato de aluminio cristalino, estando unidos los propios
20 átomos de oxígeno a los átomos de silicio o aluminio en los
centros de los tetraedros. Brevemente, los catalizadores
de tipo preferido útiles en la invención poseen, en combi-
nación: una proporción de sílice a alúmina de aproximadamen-
te 12 por lo menos; y una estructura que proporciona un
25 acceso restringido al espacio libre cristalino.

La proporción de sílice a alúmina a que se ha
aludido, puede ser determinada mediante análisis convencio-
nal. Esta proporción se entiende representa, tan estrecha-
mente como es posible, la proporción en el retículo anióni-
co rígido del cristal de zeolita y excluye el aluminio en,
30

1 el aglutinante, o en forma catiónica o en otra forma, dentro de los canales. Aun cuando son útiles catalizadores con una proporción de sílice a alúmina de 12 por lo menos, se prefiere usar catalizadores que tienen proporciones mayores, de aproximadamente 30 por lo menos. Tales catalizadores, después de activación, adquieren una capacidad de adsorción intracristalina para el hexano normal que es mayor que la que tienen para el agua, es decir, exhiben propiedades "hidrófobas". Se piensa que este carácter hidrófobo es ventajoso en la presente invención.

5 Los tipos de zeolitas útiles en esta invención adsorben libremente hexano normal y tienen una dimensión de poro superior a aproximadamente 5 Angstroms, o, si la forma del poro es elíptica, al menos el tamaño de los poros en la ZSM-5. Además, la estructura debe proporcionar acceso restringido a moléculas mayores. A veces es posible juzgar partiendo de una estructura cristalina conocida, si existe tal acceso restringido. Por ejemplo, si las únicas ventanas de poros en un cristal están formadas por anillos de átomos de oxígeno de 8 miembros, entonces el acceso a moléculas de sección transversal mayor que la del hexano normal está excluido y la zeolita no es del tipo deseado. Se prefieren ventanas de anillos de 10 miembros, aun cuando, en algunos casos, un fruncido excesivo o un bloqueo de poros puede hacer que estos catalizadores sean ineficaces. Anillos de doce miembros no parece en general que ofrezcan suficiente restricción para producir las conversiones ventajosas. Asimismo, pueden idearse estructuras debidas a bloqueo de poros u otra causa, que pueden funcionar.

30 En vez de intentar juzgar a partir de la estruc-

1 tura cristalina si un catalizador posee o no el acceso res-
tringido necesario, puede hacerse una determinación sen-
cilla del "índice de restricción" haciendo pasar continua-
mente una mezcla de un peso igual de hexano normal y 3-
5 -metilpentano sobre una pequeña muestra, aproximadamente
1 gramo o menos, de catalizador, a presión atmosférica, se-
gún el procedimiento siguiente: Una muestra del cataliza-
dor, en forma de nódulos o piezas extruidas, se fragmenta
hasta un tamaño de partícula de aproximadamente el de are-
10 na gruesa y se monta en un tubo de vidrio. Antes de ensa-
yar, el catalizador se trata con una corriente de aire a
538°C durante 15 minutos por lo menos. El catalizador se
inunda después con helio y se ajusta la temperatura entre
288°C y 510°C para obtener una conversión global compren-
15 dida entre el 10% y el 60%. La mezcla de hidrocarburos se
hace pasar a una velocidad espacial horaria de líquido de
1 (es decir, 1 volumen de hidrocarburo líquido por volumen
de catalizador por hora) sobre el catalizador, con una di-
lución de helio que dé una proporción molar de helio res-
pecto a hidrocarburos en total de 4:1. Después de 20 minu-
20 tos de funcionamiento, se toma una muestra del efluente
y se analiza, lo más conveniente mediante cromatografía ga-
seosa, para determinar la fracción que permanece sin cam-
biar para cada uno de los dos hidrocarburos.

25 El "índice de restricción" se calcula del siguiente modo:

$$\text{Índice de Restricción} = \frac{\log_{10} (\text{fracción de n-hexano restante})}{\log_{10} (\text{fracción de 3-metilpentano restante})}$$

30 El índice de restricción se aproxima a la propor-

1 ción de las constantes de velocidad de cracking para los
 dos hidrocarburos. Los catalizadores adecuados para la pre-
 sente invención son aquellos que tienen un índice de res-
 5 tricción en la zona aproximada de 1 a 12. Los valores del
 Índice de Restricción (IR) para algunos catalizadores tí-
 picos, incluyendo aquellos útiles aquí, son:

<u>Silicato de aluminio cristalino</u>	<u>IR</u>
ZSM-5	8,3
ZSM-11	8,7
10 ZSM-12	2
ZSM-35	2
ZSM-38	2
Beta	0,6
ZSM-4	0,5
15 H-Zeolon	0,5
REY	0,4
Erionita	38

Ha de comprenderse que los valores anteriores
 de los índices de restricción caracterizan típicamente las
 20 zeolitas especificadas pero que tales valores son los re-
 sultados acumulativos de varias variables usadas en la de-
 terminación y el cálculo de los mismos. Así, para una zeo-
 lita dada, dependiendo de la temperatura empleada dentro
 del intervalo citado de 288°C y 510°C, con la conversión
 25 acompañante entre 10% y 60%, el índice de restricción pue-
 de variar dentro del intervalo de 1 a 12 aproximado indica-
 do. De modo semejante, otras variables tales como el tamaño
 del cristal de la zeolita, la presencia de contaminantes
 y aglutinantes posiblemente ocluidos, combinados íntimamen-
 te con la zeolita, puede afectar al índice de restricción.

1 Por consiguiente se entenderá por los expertos en la técnica que el índice de restricción, tal como se utiliza en esta Memoria, si bien proporciona medios muy útiles para
5 caracterizar las zeolitas de interés, es aproximado, tomando en consideración la forma de su determinación, con la probabilidad, en algunos casos, de componer extremos variables. Sin embargo, en todos los casos, a una temperatura comprendida dentro de los intervalos antes citados de 288°C
10 y 510°C, el índice de restricción tendrá un valor para alguna zeolita dada, de interés en esta Memoria, dentro del intervalo aproximado de 1 a 12.

Las zeolitas específicas descritas, cuando se preparan en presencia de cationes orgánicos, son catalíticamente inactivas, posiblemente debido a que el espacio libre
15 intracrystalino está ocupado por cationes orgánicos de la solución de formación. Ellas pueden ser activadas por calentamiento, por ejemplo, en una atmósfera inerte, a 538°C, durante una hora, seguido por intercambio de base con sales amónicas y por calcinación a 538°C, en aire. La
20 presencia de cationes orgánicos en la solución de formación puede no ser absolutamente esencial para la formación de este tipo de zeolita; sin embargo, la presencia de estos cationes parece favorecer la formación de este tipo especial de zeolita. Más generalmente, es deseable activar
25 estos catalizadores típicos por intercambio de base con sales amónicas, seguido de calcinación en aire a una temperatura de aproximadamente 538°C, durante un tiempo comprendido entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 24 horas. Antes de la calcinación, los cationes amonio pueden ser reemplazados, al menos en parte, por intercambio ióni-

1 co con zinc, níquel, potasio, metales de las tierras raras y semejantes, por contacto con sales de los mismos conforme a métodos bien conocidos en la técnica.

5 A veces pueden convertirse zeolitas naturales en estos catalizadores de zeolita tipos mediante procedimientos de activación diversos y otros tratamientos tales como intercambio de base, tratamiento con vapor de agua, extracción de alúmina y calcinación, en combinaciones. Los minerales naturales que pueden ser tratados de este modo
10 incluyen ferrierita, brewsterita, estilibita, dachiardita, epistilbita, heulandita, clinoptilolita. Los silicatos de aluminio cristalinos preferidos son los ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-35 y ZSM-38, siendo el ZSM-5 especialmente preferido.

15 En un aspecto preferido de esta invención, los catalizadores de esta Memoria son aquellos que poseen una densidad del retículo cristalino en forma hidrógeno, anhídrido, que no es substancialmente inferior a 1,6 gramos por centímetro cúbico. Se ha encontrado que las zeolitas que
20 satisfacen estos tres criterios son las más deseadas para el procedimiento presente. Por tanto, los catalizadores preferidos de esta invención son aquellos que tienen un índice de restricción, tal y como se ha definido anteriormente, comprendido entre aproximadamente 1 y aproximadamente
25 12, una proporción de sílice a alúmina de 12 por lo menos y una densidad del cristal desecado no inferior a aproximadamente 1,6 gramos por centímetro cúbico. La densidad en seco para estructuras conocidas puede ser calculada a partir del número de átomos de silicio más aluminio por 1000
30 Angstroms cúbicos, como se indica, por ejemplo, en la pági-

1 na 19 del artículo sobre Estructura de Zeolitas de W.M.
Meir. Este trabajo, la totalidad de cuyo contenido se incor-
pora en esta Memoria como referencia, está incluido en "Pro-
ceedings of the Conference on Molecular Sieves, Londres,
5 Abril 1967", publicado por la Sociedad de Industria Química,
Londres, 1968. Cuando la estructura cristalina es desconoci-
da, la densidad del retículo cristalino puede ser determina-
da por técnicas de picnómetro clásicas. Por ejemplo, puede
ser determinada sumergiendo la forma hidrógeno, anhidra, de
10 la zeolita, en un disolvente orgánico que no sea adsorbido
por el cristal. Es posible que la actividad sostenida y es-
tabilidad, no usuales, de esta clase de zeolita estén aso-
ciadas con su alta densidad del retículo aniónico cristali-
no, no inferior a aproximadamente 16 gramos por centímetro
15 cúbico. Esta alta densidad debe estar asociada, como es ló-
gico, con una cantidad de espacio libre dentro del cristal,
relativamente pequeña, lo que podría esperarse diera por re-
sultado estructuras más estables. Sin embargo, este espacio
libre es importante como el lugar de actividad catalítica.

20 Las densidades del retículo cristalino de algunas
zeolitas típicas son las siguientes:

25

	<u>Zeolita</u>	<u>Volumen de huecos</u>	<u>Densidad del retículo</u>
1	Ferrierita	0,28 cc/cc	1,76 g/cc
	Mordenita	0,28	1,7
	ZSM-5, -11	0,29	1,79
5	Dachiardita	0,32	1,72
	L	0,32	1,61
	Clinoptilolita	0,34	1,71
	Laumontita	0,34	1,77
	ZSM-4	0,38	1,65
10	Heulandita	0,39	1,69
	P	0,41	1,57
	Ofretita	0,40	1,55
	Levinita	0,40	1,54
	Erionita	0,35	1,51
15	Gmelinita	0,44	1,46
	Chabazita	0,47	1,45
	A	0,50	1,3
	Y	0,48	1,27

20 Los miembros del grupo anterior de zeolitas para usar en la composición catalítica de la presente invención poseen estructuras cristalinas diferenciativas diferentes como ponen de manifiesto las anteriores Patentes de Estados Unidos incorporadas en esta Memoria como referencia.

25 La zeolita sintética ZSM-35 posee una estructura cristalina diferenciativa definida, cuyos diagramas de difracción de rayos X muestran substancialmente las líneas significativas indicadas en la Tabla 1.

1

TABLA 1

	<u>Distancia interplanar</u>	<u>Intensidad relativa</u>
	9,6 \pm 0,20	Muy fuerte-Fortísima
	7,10 \pm 0,15	Media
5	6,98 \pm 0,14	Media
	6,64 \pm 0,14	Media
	5,78 \pm 0,12	Débil
	5,68 \pm 0,12	Débil
	4,97 \pm 0,10	Débil
10	4,58 \pm 0,09	Débil
	3,99 \pm 0,08	Fuerte
	3,94 \pm 0,08	Media-Fuerte
	3,85 \pm 0,08	Media
	3,78 \pm 0,08	Fuerte
15	3,74 \pm 0,08	Débil
	3,66 \pm 0,07	Media
	3,54 \pm 0,07	Muy fuerte
	3,48 \pm 0,07	Muy fuerte
	3,39 \pm 0,07	Débil
20	3,32 \pm 0,07	Débil-Media
	3,14 \pm 0,06	Débil-Media
	2,90 \pm 0,06	Débil
	2,85 \pm 0,06	Débil
	2,71 \pm 0,05	Débil
25	2,65 \pm 0,05	Débil
	2,62 \pm 0,05	Débil
	2,58 \pm 0,05	Débil
	2,54 \pm 0,05	Débil
	2,48 \pm 0,05	Débil

30

1 La zeolita sintética ZSM-38 posee una estructura cristalina diferenciativa definida, cuyos diagramas de difracción de rayos X muestran substancialmente las líneas significativas indicadas en la Tabla 1A.

5

TABLA 1A

	<u>Distancia Interplanar</u>	<u>Intensidad Relativa</u>
	9,8 ± 0,20	Fuerte
	9,1 ± 0,19	Media
	8,0 ± 0,16	Débil
10	7,1 ± 0,14	Media
	6,7 ± 0,14	Media
	6,0 ± 0,12	Débil
	4,37 ± 0,09	Débil
	4,23 ± 0,09	Débil
15	4,01 ± 0,08	Muy fuerte
	3,81 ± 0,08	Muy fuerte
	3,69 ± 0,07	Media
	3,57 ± 0,07	Muy fuerte
	3,51 ± 0,07	Muy fuerte
20	3,34 ± 0,07	Media
	3,17 ± 0,06	Fuerte
	3,08 ± 0,06	Media
	3,00 ± 0,06	Débil
	2,92 ± 0,06	Media
25	2,73 ± 0,06	Débil
	2,66 ± 0,05	Débil
	2,60 ± 0,05	Débil
	2,49 ± 0,05	Débil

Estos valores fueron determinados mediante una técnica normal. La radiación era el doblete K-alfa del co-

1 bre, y se usó un espectrómetro contador de centelleo con
un registrador en banda de papel con plumilla. Las alturas
de los máximos, I , y las posiciones en función de 2 veces
theta, donde theta es el ángulo de Bragg, fueron leídas de
5 la banda de papel del registrador del espectrómetro. De es-
tas lecturas, se calcularon las intensidades relativas,
 $100 I/I_0$, donde I_0 es la intensidad de la línea más fuerte
o máximo, y k (obs.) la distancia interplanar en unidades
Angstrom, correspondiente a las líneas registradas. Ha de
10 entenderse que estas figuras de difracción de rayos X son
características de todas las especies de las zeolitas an-
teriores identificadas respectivamente. El intercambio ión-
nico del ión sodio con cationes revela substancialmente las
mismas figuras con algunos desplazamientos en la distancia
15 interplanar y alguna variación en la intensidad relativa.
Otras pequeñas variaciones pueden tener lugar en la propor-
ción de silicio a aluminio de la muestra particular, así co-
mo también si ésta ha sido sometida a tratamiento térmico.

20 Las zeolitas ZSM-5, ZSM-11 y ZSM-12 para usar
en el procedimiento de esta invención se preparan como se
indica en sus respectivas patentes, incorporadas en esta
Memoria como referencia.

25 La zeolita ZSM-35 puede ser preparada adecuada-
mente preparando una solución que contenga fuentes de un
óxido de metal alcalino, preferiblemente óxido de sodio,
un óxido orgánico nitrogenado, un óxido de aluminio, un
óxido de silicio y agua, y que tenga una composición, en
términos de proporciones molares de óxidos, comprendida den-
tro de los intervalos siguientes:

1

TABLA 2

R^+	Extenso	Preferido
$R^+ + M^+$	0,02 - 1,0	0,3 - 0,9
OH^-/SiO_2	0,05 - 0,5	0,07 - 0,49
5 H_2O/OH^-	41 - 500	100 - 250
SiO_2/Al_2O_3	8,8 - 200	12 - 60

10

en la que R es un catión orgánico nitrogenado que deriva de pirrolidina o etilendiamina y M es un ión de un metal alcalino, y manteniendo la mezcla hasta que se formen cristales de zeolita. (La cantidad de OH^- se calcula sólo de las fuentes inorgánicas de álcali sin contribución alguna de la base orgánica). Después de esto, los cristales se separan del líquido y se recogen. Las condiciones típicas de reacción consisten en calentar la mezcla de reacción anterior a una temperatura comprendida entre aproximadamente 32°C y aproximadamente 204°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre aproximadamente 6 horas y aproximadamente 100 días. Un intervalo de temperaturas más preferido es el comprendido entre aproximadamente 66°C y aproximadamente 204°C, estando el periodo de tiempo a tal temperatura comprendido entre aproximadamente 6 horas y aproximadamente 80 días.

15

20

25

La digestión de las partículas de gel se lleva a cabo hasta que se forman cristales. El producto sólido se separa del medio de reacción, como por ejemplo enfriando el todo a temperatura ambiente, se filtra y se lava con agua. El producto cristalino se seca, por ejemplo a 110°C, durante aproximadamente 8 a 24 horas.

30

La zeolita ZSM-38 puede obtenerse adecuadamente

- 1 preparando una solución que contenga fuentes de un óxido de metal alcalino, preferiblemente óxido de sodio, un óxi-
do orgánico nitrogenado, un óxido de aluminio, un óxido de silicio y agua, y que posea una composición, en términos
5 de proporciones molares de óxidos, comprendida dentro de los intervalos siguientes:

TABLA 3

R^+	Extenso	Preferido
$R^+ + M^+$	0,2 - 1,0	0,3 - 0,9
10 OH^-/SiO_2	0,05 - 0,5	0,07 - 0,49
H_2O/OH^-	41 - 500	100 - 250
SiO_2/Al_2O_3	8,8 - 200	12 - 60

- en donde R es un catión orgánico nitrogenado que deriva de un compuesto de 2-(hidroxialcohol)trialcoholam-
nio y M es un ión de un metal alcalino, y manteniendo la
15 mezcla hasta que se forman cristales de zeolita. (La cantidad de OH^- se calcula solamente a partir de las fuentes inorgánicas de álcali sin contribución alguna de la base orgánica). Después de ésto, se separan los cristales del
20 líquido y se recogen. Las condiciones típicas de reacción consisten en calentar la mezcla de reacción anterior a una temperatura comprendida entre aproximadamente 32°C y aproximadamente 204°C durante un periodo de tiempo comprendido entre aproximadamente 6 horas y aproximadamente 100 días.
- 25 Un intervalo de temperaturas más preferido es el comprendido entre aproximadamente 66°C y aproximadamente 204°C, estando comprendido el periodo de tiempo a tal temperatura en dicho intervalo, entre aproximadamente 6 horas y aproximadamente 80 días.

1 cabo hasta que se forman cristales. El producto sólido se
separa del medio de reacción, por ejemplo enfriando el to-
do a temperatura ambiente, filtrando y lavando con agua.
El producto cristalino se seca después de esto, por ejem-
5 plo a 110°C durante un periodo de tiempo comprendido entre
8 y 24 horas.

Para el procedimiento mejorado de esta invención
el catalizador de zeolita adecuado se emplea en combina-
ción con un soporte o material aglutinante tal como, por
10 ejemplo, un soporte de óxido inorgánico poroso o un agluti-
nante arcilloso. Ejemplos no limitativos de tales materia-
les aglutinantes, incluyen alúmina, óxido de zirconio, sí-
lice, óxido de magnesio, óxido de torio, óxido de titanio,
óxido de boro y sus combinaciones, por lo general en forma
15 de geles de óxidos inorgánicos desecados y precipitados
gelatinosos. Los materiales arcillosos adecuados incluyen,
a título de ejemplo, bentonita y kieselguhr. La proporción
relativa de zeolita de silicato de aluminio cristalino de
la composición total de catalizador y aglutinante o sopor-
20 te, puede variar ampliamente estando comprendido el conte-
nido de zeolita entre aproximadamente 30 y aproximadamente
90 por ciento en peso y más habitualmente entre aproxima-
damente 50 y aproximadamente 80 por ciento del peso de la
composición.

25 Las condiciones operatorias empleadas en el pro-
cedimiento de la presente invención son críticas. Tales
condiciones en cuanto a temperatura, presión, velocidad es-
pacial, proporción molar de agua cargada simultáneamente
respecto a carga de gasóleo, ausencia o presencia de hidró-
30 geno añadido a la presencia de diluyentes cualesquiera, tie-

1 ne efectos importantes sobre el proceso.

5 El procedimiento de esta invención se lleva a cabo en fase líquida o de gas-líquido, mixta, y con o sin hidrógeno añadido por contacto en una zona de reacción, tal como, por ejemplo, un lecho fijo de composición catalítica, bajo condiciones de conversión efectivas, estando caracterizada dicha composición catalítica, según se sintetiza, por comprender una o más de las composiciones de zeolita antes definidas. Este procedimiento puede ser llevado a cabo 10 tanto en una operación discontinua o en lecho fluido obteniéndose con facilidad los beneficios inherentes de cualquiera de ambas operaciones.

15 El procedimiento mejorado presente puede ser llevado a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 232°C y aproximadamente 427°C, preferiblemente entre aproximadamente 260°C y aproximadamente 399°C, y a presiones comprendidas entre aproximadamente 3,5 kg/cm².man y aproximadamente 210 kg/cm².man., preferiblemente entre aproximadamente 7 kg/cm².man., y aproximadamente 70 kg/cm².man. 20 La velocidad espacial horaria de líquido (VEHL) puede ser mantenida entre aproximadamente 0,1 hr.⁻¹ y aproximadamente 20 hr.⁻¹, preferiblemente entre aproximadamente 0,5 hr.⁻¹ y aproximadamente 2 hr.⁻¹. La circulación de hidrógeno puede ser mantenida en un valor comprendido entre 0 y aproximadamente 1700 litros (c.n.)/1700 litros de aceite. La cantidad preferida de agua cargada simultáneamente está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5 moles de agua/mol de carga de gasóleo. Dentro de estos límites las 25 condiciones de temperatura y presión pueden variar considerablemente dependiendo de consideraciones de equilibrio y 30

1 del material de carga exacto. Las condiciones óptimas son
aquellas en que se obtienen rendimientos máximos de los
productos desparafinados deseados y por tanto la tempera-
tura y la presión puede variar dentro de un intervalo de
5 niveles de conversión designado para proporcionar la máxi-
ma selectividad y el máximo rendimiento.

Los materiales de carga de partida para el pre-
sente procedimiento mejorado son fracciones de petróleo
que hierven por encima de aproximadamente 177°C y contie-
nen hidrocarburos de cadena normal y de cadena ligeramente
10 ramificada que son selectivamente convertidos utilizando
una composición catalítica como se ha descrito especialmen-
te, con anterioridad, en esta Memoria.

La mejora realizada por medio del presente proce-
15 dimiento es substancial en que los grados de coquización y
envejecimiento del catalizador se controlan, mientras las
conversiones permanecen favorables. Se ha encontrado que
los catalizadores de zeolita antes definidos para usar en
este procedimiento son hidrófobos y únicos en su capacidad
20 para utilizar los grandes equivalentes molares del agua
cargada simultáneamente y resistir la coquización y el en-
vejecimiento a los niveles de actividad mantenidos en el
procedimiento presente.

Los ejemplos específicos siguientes servirán para
25 ilustrar el procedimiento de la presente invención, sin li-
mitar indebidamente la misma.

Ejemplo 1

Una solución de silicato que contenía 41,1 kg de
silicato sódico Q-Brand (8,8% en peso de Na_2O , 28,5% en pe-
so de SiO_2 y 62,7% en peso de H_2O), 23,8 kg de agua y

1 118 gramos de dispersante Daxad 27 (sal de sodio de ácido
benzoil-alcohol-sulfónico substituido, polimerizado, com-
binado con un agente de suspensión inorgánico); se mezcló
5 en una tobera de mezclado con una solución ácida que con-
tenía 1430 gramos de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$, 3.440 gramos de
 H_2SO_4 , 4.890 gramos de NaCl y 24,4 kg de H_2O para formar
un gel que se descargó en un autoclave de 113 litros al que
se habían añadido previamente 1.180 gramos de H_2O . El gel
se batió por agitación y se añadieron 2.840 gramos de NaCl,
10 mezclándose a fondo. La agitación se detuvo y se añadió
como una capa sobre la parte superior del gel, una solución
orgánica que contenía 2.780 gramos de tri-n-propilamina,
2.390 gramos de bromuro de n-propilo y metil-etil-cetona.
El autoclave se cerró herméticamente, se calentó a aproxi-
15 madamente 104°C sin agitación, y se mantuvo así durante
14-15 horas para que reaccionaran previamente los compues-
tos orgánicos. Al término del periodo de pre-reacción se
comenzó a agitar a 90 rpm para comenzar el periodo inicial
de cristalización. Después de unas 75-80 horas, se elevó
20 la temperatura a 160°C y se mantuvo así durante 3 horas apro-
ximadamente para completar la cristalización. El exceso de
compuestos orgánicos sin reaccionar se sometió a vaporiza-
ción instantánea y el contenido del autoclave se enfrió y
descargó. El análisis químico del producto cristalino lava-
25 do era el siguiente: 2,21% en peso de Al_2O_3 , 94,9% en peso
de SiO_2 , 0,81% en peso de Na, 0,67% en peso de N, y 8,2%
en peso de carbono, y se identificó mediante rayos X como
ZSM-5.

30 Después de secar a unos 121°C, la zeolita se mez-
cló con alfa-alúmina, monohidrato, y H_2O (65% de zeolita,
20107

1 y 35% de aglutinante de alúmina sobre base sometida a ig-
nición), y después se sometió a extrusión para formar nó-
dulos de 1,59 mm. Los nódulos se calcinaron en atmósfera
de nitrógeno durante 3 horas a 538°C, se sometieron a in-
5 intercambio iónico con NH_4Cl a temperatura ambiente durante
1 hora, usando 5 mililitros de solución por gramo de zeo-
lita seca, se lavó con agua y finalmente se calcinó en
aire de 100%, durante 3 horas a 538°C.

Ejemplos 2-7

10 El material catalítico preparado en el Ejemplo
1, dimensionado a un tamaño comprendido entre 0,595 y
0,250 mm, se cargó a un reactor tubular de acero inoxida-
ble de 7,94 mm de diámetro interior, con provisión para
inyectar agua a la entrada del reactor procedente de una
15 bomba de desplazamiento positivo. Se efectuaron seis ope-
raciones separadas en este reactor, cada una de ellas con
5 ó 10 cc de catalizador nuevo, bajo condiciones variables
y durante diferentes tiempos de funcionamiento. La carga
del reactor era Arab Gas Oil de 343-404°C que tenía un
20 punto de fluidez crítica de 12,8°C y un peso específico de
0,8866. No se añadió hidrógeno al reactor para estas ope-
raciones. Las condiciones de reacción y los resultados se in-
dican seguidamente en la Tabla 4.

25 De la información generada por los Ejemplos 2-7,
se observa que los grados de envejecimiento fueron altos a
las presiones de reacción usadas cuando no se cargó agua
simultáneamente al reactor. El efecto beneficioso de las
cantidades grandes de agua cargadas simultáneamente sobre
el coque depositado, resulta claro de la comparación de las
30 operaciones de ejemplo, con y sin inyección de agua.

1

TABLA 4

<u>Ejemplo</u>	2	3	4	5	6	7
Presión, kg/cm ² .man	3,5	3,5	35	35	35	35
Gasóleo, VELH	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1
5 H ₂ O, VELH	-	0,06	-	0,06	0,10	0,83
Proporción molar de H ₂ O/gasóleo	-	2,6	-	2,6	3,9	32,5
Temperatura inicial, °C*	321	310	282	288	282	277
10 Temperatura final, °C*	438	443	410	404	327	321
Tiempo de funcionamiento, días	5	7	8	22	10	14
Grado de envejecimiento, °C/día	23	19	16	5,5	4,5	3,2
15 Coque sobre el catalizador, % en peso	22,0	15,7	11,5	17,3	9,6	7,5

* Para producto de 166°C⁺, punto de fluidez crítica de -17,8°C

Ejemplo 8

20 Una porción del extruido de ZSM-5 amónica, seca, del Ejemplo 1, se sometió a intercambio iónico con Ni(NO₃)₂ 1 normal a 88°C durante 4 horas usando 5 cc de solución de intercambio por gramo de extruido seco; se lavó con agua, se secó y finalmente se calcinó en aire de 100% durante 3 horas a 538°C. El producto final se analizó y se encontró que
25 contenía menos de 0,01% en peso de Na y 1,03% en peso de Ni.

Ejemplo 9

30 Una porción de 3,3 cc de material catalítico nuevo del Ejemplo 8, de tamaño comprendido entre 0,595 mm y 0,250 mm, se cargó al reactor usado por los ejemplos 2-7 para una operación con la misma carga usada para los Ejemplos 2-7.

1 El catalizador se sulfuró in situ con una mezcla de
H₂S/H₂ a 399°C. Se añadió hidrógeno al reactor para esta
operación a 425 litros en c.n./ litro de aceite, se mantu-
vo la presión en 35 kg/cm². man., la VEHL de la carga de
5 gasóleo era de 1,5 y la proporción de moles de agua carga-
da simultáneamente/mol de carga de gasóleo era de 6,5 ±
1,0. El catalizador se regeneró dos veces durante la opera-
ción del siguiente modo:

Regeneración nº 1

10

Regeneración de hidrógeno a 35 kg/cm².man. y
482°C durante 17 horas con una corriente de hi-
drógeno de aproximadamente 3.230 litros en c.n./
litro de aceite.

Regeneración nº 2

15

Regeneración de hidrógeno a 35 kg/cm².man. y
329°C durante 2 horas y 482°C durante 18 horas
con una corriente de hidrógeno de 425 litros en
c.n./litro de aceite.

20

Los resultados de la operación pusieron de mani-
fiesto que el uso de agua cargada simultáneamente e hidró-
geno, actuaron sinérgicamente evitando que el catalizador
se desactivara por formación de coque y/o la deposición de
compuestos de nitrógeno. Los datos de envejecimiento para
este ejemplo se resumen en la Tabla 5.

25

1

TABLA 5

<u>Ciclo</u>	<u>Nuevo</u>	<u>Después de la regeneración n.º 1</u>	<u>Después de la regeneración n.º 2</u>
Días de funcionamiento	24	20	4
Días totales de funcionamiento	24	44	48
Temp. inicial, °C*	282	304	~304
Temp. final, °C*	348	338	-
Grado de envejecimiento °C/día	2,8	1,7	-

10

* Para producto de 166°C⁺, punto de fluidez crítica de -17,8°C.

1

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.-Un procedimiento catalítico mejorado para desparafinar cargas de gasóleo, en el que la mejora comprende poner en contacto dicha carga de gasóleo con un catalizador que comprende una zeolita de silicato de aluminio cristalino, caracterizada por una proporción molar de sílice/alúmina de 12 por lo menos y un índice de restricción comprendido dentro del intervalo aproximado de 1 a 12, en presencia de una cantidad comprendida entre 0,1 y aproximadamente 15 moles de agua/mol de carga de gasóleo.

15

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha zeolita de silicato de aluminio cristalino es la ZSM-5.

25

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha zeolita de silicato de aluminio cristalino es la ZSM-11.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha zeolita de silicato de aluminio cristalino es la ZSM-12.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicha zeolita de silicato de aluminio cristalino es la ZSM-35.

30
20107

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª

1 - en el que dicha zeolita de silicato de aluminio cristalino es la ZSM-38.

5 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 232°C y aproximadamente 427°C, una presión comprendida entre aproximadamente 3,5 kg/cm². man. y aproximadamente 210 kg/cm².man., una velocidad espacial horaria de líquido comprendida entre aproximadamente 0,1 hr⁻¹ y aproximadamente 20 hr⁻¹, un grado
10 do de circulación de hidrógeno comprendido entre 0 y aproximadamente 1.700 litros de hidrógeno en c.n./litro de aceite, y en donde dicha proporción molar de agua/carga de gasóleo está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5.

15 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 232°C y aproximadamente 427°C, una presión comprendida entre aproximadamente 3,5 kg/cm².man., y aproximadamente 210 kg/cm².man., una
20 velocidad espacial horaria de líquido comprendida entre aproximadamente 0,1 hr⁻¹ y aproximadamente 20 hr⁻¹, un grado de circulación de hidrógeno comprendido entre 0 y aproximadamente 1.700 litros de hidrógeno en c.n./litro de aceite, y en donde dicha proporción molar de agua/carga de
25 gasóleo está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5.

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que dicho procedimiento se efectúa a una temperatura comprendida entre aproximadamente 232°C y aproximadamente 427°C, una presión comprendida entre aproximadamente 3,5

1 kg/cm².man. y aproximadamente 210 kg/cm².man., una veloci-
dad espacial horaria de líquido comprendida entre aproxi-
madamente 0,1 hr⁻¹ y aproximadamente 20 hr⁻¹, un grado de
5 circulación de hidrógeno comprendida entre 0 y aproxima-
damente 1.700 litros de hidrógeno en c.n./litro de aceite, y
en donde dicha proporción molar de agua/carga de gasóleo
está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamen-
te 5.

10 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación
4ª, en el que dicho procedimiento se lleva a cabo a una
temperatura comprendida entre aproximadamente 232°C y apro-
ximadamente 427°C, una presión comprendida entre aproxima-
damente 3,5 kg/cm².man. y aproximadamente 210 kg/cm².man.,
una velocidad espacial horaria de líquido comprendida en-
15 tre aproximadamente 0,1 hr⁻¹ y aproximadamente 20 hr⁻¹, y
en donde dicha proporción molar de agua/carga de gasóleo
está comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamen-
te 5.

20 11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,
en el que dicho procedimiento se lleva a cabo a una tempe-
ratura comprendida entre aproximadamente 232°C y aproxima-
damente 427°C, una presión comprendida entre aproximadamen-
te 3,5 kg/cm².man. y aproximadamente 210 kg/cm².man., una
velocidad espacial horaria de líquido comprendida entre
25 aproximadamente 0,1 hr⁻¹ y aproximadamente 20 hr⁻¹, y en
donde dicha proporción molar de agua/carga de gasóleo está
comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5.

12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª,
en el que dicho procedimiento se lleva a cabo a una tempera-
tura comprendida entre aproximadamente 232°C y aproxima-

30

20107

1 mente 427°C, una presión comprendida entre aproximadamente
3,5 kg/cm².man. y aproximadamente 210 kg/cm².man., una ve-
locidad espacial horaria de líquido comprendida entre apro-
ximadamente 0,1 hr⁻¹ y aproximadamente 20 hr⁻¹, un grado
5 de circulación de hidrógeno comprendido entre 0 y aproxima-
damente 1.700 litros de hidrógeno en c.n./litro de aceite,
y en donde dicha proporción molar de agua/carga de gasóleo
está comprendida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamen-
te 5.

10 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación
1ª, en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hidro-
carburo que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

15 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación
2ª, en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hidro-
carburo que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

15 15ª.- Un procedimiento según la reivindicación
3ª, en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hidro-
carburo que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

20 16ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª,
en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hidrocar-
buro que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

17ª.- Un procedimiento según la reivindicación
5ª, en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hidro-
carburo que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

25 18ª.- Un procedimiento según la reivindicación
6ª, en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hidro-
carburo que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

19ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª,
en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hidrocarbu-
ro que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

1 20ª.- Un procedimiento según la reivindicación
8ª, en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hidro-
carburo que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

5 21ª.- Un procedimiento según la reivindicación
9ª, en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hidro-
carburo que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

 22ª.- Un procedimiento según la reivindicación
10ª, en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hi-
drocarburo que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

10 23ª.- Un procedimiento según la reivindicación
11ª, en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hi-
drocarburo que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

 24ª.- Un procedimiento según la reivindicación
12ª, en el que dicha carga de gasóleo es un aceite de hi-
drocarburo que hierve por encima de 177°C aproximadamente.

15 25ª.- Un procedimiento catalítico mejorado para
desparafinar cargas de gasóleo.

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

20 Esta Memoria consta de treinta y tres hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 03. NOV. 1977

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder.

MCC.

20107